



Microréacteur pour la catalyse hétérogèneApplications : Stockage d'hydrogène dans les hydrocarbures Filtre pour capteur gaz

Marilyne Roumanie

► To cite this version:

Marilyne Roumanie. Microréacteur pour la catalyse hétérogèneApplications : Stockage d'hydrogène dans les hydrocarbures Filtre pour capteur gaz. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005. Français. NNT : . tel-00012119

HAL Id: tel-00012119

<https://theses.hal.science/tel-00012119>

Submitted on 11 Apr 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée par

Marilyne ROUMANIE

Ingénieur de l'E.N.S.C.I.

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Dans la spécialité : **GENIE DES PROCES**

**Microréacteur pour la catalyse hétérogène
Applications : Stockage d'hydrogène dans les hydrocarbures
Filtre pour capteur gaz**

Soutenue à Saint-Etienne le 21 octobre 2005

COMPOSITION du JURY

Monsieur	Rosaria FERRIGNO	Présidente
Madame	Chantal KHAN-MALEK	Rapporteurs
Monsieur	Albert RENKEN	
Monsieur	Frédéric AUGIER	Examineurs
Monsieur	Christophe PIJOLAT	Encadrants
Madame	Valérie MEILLE	
Monsieur	Patrick POUTEAU	
Monsieur	Claude de BELLEFON	

Thèse préparée au Centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels »

*Se réunir est un début;
rester ensemble est un progrès;
travailler ensemble est la réussite.*

Henry Ford

Remerciements

Les travaux de thèse exposés dans ce mémoire ont été réalisés dans trois laboratoires devenus partenaires pour cette étude : le centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, le LGPC et le CEA-LETI. Aussi je tiens à remercier tous les membres de ces différentes équipes qui m'ont apporté de l'aide ou qui ont contribué à une excellente ambiance et qui m'ont permis de mener à bien mes travaux de recherche dans le temps imparti.

En particulier je tiens à sincèrement remercier Messieurs Guy Tournier et Jean-Claude Marchand du centre SPIN pour leur aide et leur conseils scientifiques et techniques.

Je souhaite aussi spécialement remercier Madame Martine Cochet du CEA-LETI qui a toujours trouvé le temps de m'aider et Madame Stéphanie Pallier du LGPC.

J'adresse aussi toute ma gratitude à Monsieur Frédéric Gruy pour son aide sur les simulations et M. René Fillit du centre SMS de l'Ecole des Mines pour m'avoir conseillée dans l'utilisation de sa caméra IR.

Je remercie aussi Johan Bertrand, Guillaume Bes, Willy Porcher, Béatrice Rivière, Gabriela Santa Cruz pour m'avoir soutenue, aidée et écoutée durant ces trois ans.

Je remercie également Monsieur Albert Renken, Professeur à l'EPFL de Lausanne et Madame Chantal Kahn-Malek, Chargé de recherche au LPMO qui ont accepté d'examiner ce mémoire en tant que rapporteur. Je remercie Madame Rosaria Ferrigno et Monsieur Frédéric Augier de l'entreprise Rhodia d'avoir accepté de faire parti de ce jury.

Enfin je tiens à remercier Monsieur Christophe Pijolat, mon directeur de thèse, Madame Valérie Meille du LGPC, ma co-directrice qui m'a beaucoup apporté durant tout ce travail sur le plan scientifique et Messieurs Patrick Pouteau et Cyril Delattre du CEA-LETI, toujours dynamiques et intéressés pour développer de nouveaux outils microstructurés.

Je souhaitais aussi remercier M. Claude de Bellefon, directeur du LGPC pour avoir porté une attention particulière sur ce projet durant ces trois années.

A- BIBLIOGRAPHIE	17
A-I Microsystème pour la chimie	17
A-I-1 Définition d'un microréacteur	17
A-I-2 Intérêts	17
A-I-2-a) Avantages des microréacteurs	17
A-I-2-b) Sécurité	17
A-I-2-c) Intérêt économique	18
A-I-3 Difficultés	18
A-II Généralités sur les microréacteurs pour la catalyse hétérogène.....	19
A-II-1 Fabrication, connexion et mise en oeuvre des microréacteurs	19
A-II-1-a) Substrats	19
A-II-1-b) Techniques de gravure	20
A-II-1-c) Fermeture du microréacteur	21
A-II-1-d) Connexions du microréacteur	21
A-II-1-e) Contrôle de la température / Gestion de la chaleur	22
A-II-1-f) Débits/Perte de charge	24
A-II-2 Microréacteur et catalyse	24
A-II-2-a) Catalyseurs et dépôts	24
A-II-2-b) Exemples : Substrats – Catalyseurs - Réactions hétérogènes	25
A-II-2-c) Cycle catalytique pour une réaction gaz/solide	25
A-II-2-d) Analyse des produits en sortie de microréacteur	26
A-III Exemples de microréacteurs pour des réactions catalytiques gaz/solide.....	27
A-III-1 Microréacteur non silicium	27
A-III-1-a) Microréacteur en verre ou miniréacteur	27
A-III-1-b) Microréacteur en métal	28
A-III-2 Microréacteur en silicium	29
A-III-2-a) Microréacteur avec échangeur thermique	29
A-III-2-b) Microréacteur avec résistance chauffante et membrane	30
A-III-2-c) Microréacteur à lit fixe	32
A-IV Microréacteur et production d'hydrogène	34
A-IV-1 Pourquoi autant d'intérêt autour de l'hydrogène ?	34
A-IV-2 Production et stockage d'hydrogène	36
A-IV-3 Microréacteur en silicium et Hydrogène	37
A-IV-3-a) Microréacteur avec tubes suspendus	38
A-IV-3-b) Microréacteur et vaporeformage du méthanol	39
A-IV-3-c) Microréacteur et déshydrogénation d'hydrocarbures	41
A-V Microréacteur et détection des gaz	42
A-V-1 Sélectivité des capteurs chimiques	42
A-V-2 Développement des capteurs en microtechnologie	44
A-V-3 Membrane filtrante	45

B-	DU MICROSYSTEME AU MICROREACTEUR	57
B-I	Description du Microréacteur	58
B-I-1	Microsystème pour la catalyse enzymatique supportée du CEA-LETI	58
B-I-1-a)	Description détaillée	58
B-I-1-b)	Utilisation de ce microsystème en catalyse	59
B-I-2	Procédés de fabrication	60
B-I-2-a)	Etapes de fabrication du microréacteur du CEA-LETI	60
B-I-2-b)	Description générale du procédé de gravure DRIE	63
B-I-2-c)	Scellement anodique	65
B-II	Éléments chauffants	67
B-II-1	Principe du dépôt sérigraphie	69
B-II-2	Développement et fabrication de l'élément chauffant	71
B-II-2-a)	Conception d'éléments chauffants pour le microréacteur	71
B-II-2-b)	Fabrication de l'élément chauffant	72
B-II-3	Caractérisation de l'élément chauffant	73
B-II-3-a)	Variations de la résistance en fonction de la température	74
B-II-3-b)	Variation de la température en fonction de la puissance	76
B-II-4	Caméra Infrarouge	78
B-II-4-a)	Fonctionnement de la caméra IR	78
B-II-4-b)	Expériences	80
B-II-4-c)	Résultats	82
B-III	Connexion	84
B-III-1	Connexion basse température	86
B-III-1-a)	Présentation de la connectique basse température	87
B-III-1-b)	Comment utiliser cette connexion à haute température	87
B-III-1-c)	Développement et mise en œuvre du bloc de refroidissement	96
B-III-2	Connexion haute température	100
B-III-2-a)	Comparaison connexion HT et connexion BT	100
B-III-2-b)	Présentation et mise en œuvre de la connectique haute température	101
B-III-3	Connexion au reste du système	104

C-	DU MICROREACTEUR AU MICROREACTEUR CATALYTIQUE.....	111
C-I	Platine pulvérisé	112
C-I-1	Platine sur silicium	112
C-I-2	Platine sur silicium noir.....	113
C-I-2-a)	Silicium noir	113
C-I-2-b)	Platine sur silicium noir.....	113
C-I-3	Platine pulvérisé dans microréacteur.....	114
C-I-3-a)	Platine dans les microréacteurs en silicium.....	114
C-I-3-b)	Platine dans les microréacteurs avec silicium noir.....	116
C-II	Enduction d'alumine et Imprégnation du platine.....	117
C-II-1	Suspension d'alumine	118
C-II-1-a)	Poudre.....	118
C-II-1-b)	Suspension.....	121
C-II-1-c)	Charge de surface	122
C-II-1-d)	Evolution de la suspension	125
C-II-2	Support à enduire	127
C-II-2-a)	Prétraitement du silicium	128
C-II-2-b)	Angle de mouillabilité.....	130
C-II-2-c)	Epaisseur de la couche de silice	133
C-II-3	Dépôt en microréacteur	135
C-II-3-a)	Microréacteur ouvert.....	135
C-II-3-b)	Microréacteur fermé.....	138
C-II-3-c)	Dépôt du catalyseur vide/circulation liquide.....	141
C-II-4	Caractérisation du dépôt sur plaques non microstructurées	142
C-II-4-a)	Caractérisation de l'épaisseur et de la topologie.....	142
C-II-4-b)	Caractérisation chimique du dépôt.....	146
C-II-5	Précurseur catalytique de platine.....	150

D- TEST CATALYTIQUES.....	156
D-I Systèmes expérimentaux.....	157
D-I-1 Réactions catalytiques utilisées.....	157
D-I-1-a) Oxydation du monoxyde de carbone.....	157
D-I-1-b) Déshydrogénation du méthylcyclohexane	158
D-I-2 Description des bancs de tests.....	158
D-I-2-a) Macroréacteur et oxydation du monoxyde de carbone	159
D-I-2-b) Macroréacteur et déshydrogénation du méthylcyclohexane	160
D-I-2-c) Microréacteur et oxydation du monoxyde de carbone.....	161
D-I-2-d) Microréacteur et déshydrogénation du méthylcyclohexane.....	162
D-I-3 Description des techniques de mesures.....	163
D-I-3-a) Analyseur Infrarouge.....	163
D-I-3-b) Débitmètre massique.....	163
D-I-3-c) Chromatographie gazeuse (CPG).....	164
D-I-3-d) Spectromètre de masse (MS).....	165
D-II Premières validations en macroréacteur.....	167
D-II-1 Préparation des échantillons.....	167
D-II-1-a) Platine pulvérisé	167
D-II-1-b) Platine supporté sur alumine	167
D-II-1-c) Mise en forme du lit catalytique.....	168
D-II-2 Oxydation du monoxyde de carbone.....	168
D-II-2-a) Mode opératoire	168
D-II-2-b) Résultats	169
D-II-3 Déshydrogénation du méthylcyclohexane	173
D-II-3-a) Mode opératoire	173
D-II-3-b) Résultats	173
D-II-4 Conclusion sur le choix du catalyseur.....	176
D-III Conception d'un nouveau microréacteur et mise en œuvre des réactions.....	177
D-III-1 Dimensionnement d'un nouveau microréacteur à partir des résultats obtenus en lit fixe	177
D-III-1-a) Calcul pour la conception d'un nouveau microréacteur.....	177
D-III-1-b) Nouveau microréacteur développé par le CEA-LETI.....	179
D-III-1-c) Perte de charge dans les microréacteurs.....	180
D-III-2 Etapes de préparation du microréacteur	182
D-III-3 Expériences d'oxydation du monoxyde de carbone en microréacteur.....	183
D-III-3-a) Mode opératoire	183
D-III-3-b) Résultat.....	183
D-III-4 Expériences de déshydrogénation du méthylcyclohexane en microréacteur	185
D-III-4-a) Mode opératoire	185
D-III-4-b) Utilisation du microréacteur avec chauffage et évaporateur intégrés	185
D-III-4-c) Utilisation du microréacteur non intégré et analyse CPG	186
D-III-4-d) Utilisation du microréacteur non intégré et analyse MS.....	187
D-III-5 Perspective d'application d'un microréacteur couplé à un capteur.....	190
D-III-5-a) Mode opératoire	191
D-III-5-b) Microréacteur intégré, capteur et oxydation du monoxyde de carbone	191
D-III-5-c) Amélioration de la sélectivité d'un capteur gaz	193

Introduction générale

Pourquoi miniaturiser ?

Le biomédical a été l'un des premiers domaines à voir un intérêt dans la miniaturisation de ses outils et à développer des microréacteurs appelés puces à ADN ou biopuces. Nées du mariage de la microélectronique, de la biochimie, de la chimie combinatoire, de la biologie moléculaire, de l'informatique et de l'analyse d'image, ces biopuces ont un intérêt scientifique incontestable. En effet, grâce à ces réacteurs miniatures, il est possible d'identifier, de doser en parallèle, un nombre considérable de séquences d'ADN contenues dans un échantillon biologique (sang, biopsie, mais aussi eau, aliments, etc.) et d'analyser ainsi simultanément plusieurs milliers d'informations génétiques différentes. Ce nouvel outil a un immense potentiel en matière de diagnostic biologique, de recherche de mutations génétiques et de développement de nouveaux médicaments. Comme le biomédical, l'industrie pharmaceutique et l'agroalimentaire sont aussi intéressés par ces outils miniatures qui révèlent de nouvelles possibilités du développement technologique.

Le secteur de la chimie, quant à lui, reste partagé.

La recherche universitaire et l'industrie sont d'accord sur l'utilité de ces outils en ce qui concerne la synthèse organique, la chimie combinatoire, l'analyse haut débit. En effet grâce à ces miniaturisations, il est possible :

- de tester et d'analyser de nouveaux catalyseurs par centaines en un temps assez court
- de déterminer le ou les catalyseurs les plus efficaces pour une réaction donnée
- de mettre en œuvre de nouvelles réactions.

Cependant, les idées divergent légèrement concernant la taille et l'application visée. En effet il est concevable d'utiliser des microréacteurs dans des téléphones portables ou des ordinateurs portables au vu de leur structuration à l'échelle micrométrique, il est en revanche plus difficile d'imaginer ce type d'outils en pétrochimie ou sur les plates-formes pétrolières. Pourtant des échangeurs à circuits imprimés sont déjà présents. Ces outils seraient utiles pour réaliser des systèmes embarqués et des usines portées ou miniusines afin de limiter les quantités de réactifs utilisés et les productions d'intermédiaires dangereux. Ces outils miniatures seraient plutôt intégrés dans des équipements de macroproduction afin de diminuer le poids, l'encombrement des installations et d'avoir une production plus propre, plus sûre. De plus les microréacteurs utilisés sur ces plates-formes pétrolières sont des « miniréacteurs » avec des tailles de l'ordre du millimètre.

Même si quelques doutes persistent suivant les applications visées, le microréacteur et la miniaturisation présentent donc un intérêt considérable pour le domaine scientifique et le futur, puisqu'ils doivent permettre d'obtenir des résultats en un temps très court et de réaliser des productions plus sûres.

Le département Microsystèmes, Instrumentations et Capteurs Chimiques (MICC) du centre Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN) de l'Ecole des Mines de Saint Etienne s'implique depuis de nombreuses années dans l'étude et le développement de capteurs de pollution basés sur l'exploitation des propriétés électriques de matériaux en interaction avec des phases gazeuses. Le domaine des capteurs n'échappe pas à la tendance générale de miniaturisation où les technologies de la microélectronique sont devenues incontournables. Aussi dans ce contexte une étude sur le développement de capteurs en silicium a été menée dans les travaux de thèse de Béatrice Rivière.

Le fait d'avoir une première expérience en microélectronique a amené l'équipe MICC à vouloir poursuivre son action de miniaturisation de dispositifs avec l'utilisation des technologies issues de la microélectronique.

De plus, le principal problème des capteurs concerne leur manque de sélectivité. Pour essayer d'améliorer ce paramètre, les premières solutions décrites par P. Montméat dans ses travaux de thèse étaient l'ajout d'une membrane catalytique déposée directement sur le matériau sensible du capteur, membrane permettant d'avoir une action de filtration / séparation des gaz. Une seconde solution peut aussi être envisagée avec l'utilisation d'un microréacteur placé en amont du capteur et jouer le rôle de filtre.

D'autre part, le département MICC s'intéresse aussi au stockage de l'hydrogène de part les travaux de thèse de D. Rotureau sur le développement d'une pile à combustible SOFC. Une solution peut être de mettre en amont un microréacteur qui fournirait l'hydrogène produit à cette pile.

Cet intérêt pour les microréacteurs aussi bien en tant que filtre que système de stockage d'hydrogène est devenu possible grâce à une collaboration étroite avec le CEA-LETI de Grenoble, spécialiste des bio-MEMS et le Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC) de Lyon qui mène une étude à l'échelle millimétrique sur la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane dans le cadre des travaux de G. Santa Cruz.

Le travail présenté veut répondre à un objectif ambitieux : il s'agit de développer un microréacteur pour la catalyse hétérogène à partir d'un microréacteur enzymatique.

Un premier objectif visé est de développer un microréacteur catalytique pour la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane. Cette réaction est particulièrement intéressante pour le stockage d'hydrogène à partir d'un hydrocarbure. De plus, comme cette réaction catalytique est endothermique et que sa gamme de températures de réaction comprise entre 350-400°C est restreinte, ceci va amener à relever de nombreux défis technologiques au niveau de l'évaporation du méthylcyclohexane, de la connectique, de l'intégration et du contrôle en température de résistances chauffantes mais aussi de l'insertion du catalyseur dans le microréacteur.

Un second objectif pour le département MICC est de pouvoir ultérieurement utiliser un microréacteur comme filtre dans des systèmes miniatures de détecteur gaz.

Le plan de l'étude est donc le suivant :

- Dans le premier chapitre, une étude bibliographique présente de façon générale l'intérêt des microréacteurs en catalyse notamment en catalyse hétérogène. Les étapes de développement du microsystème pour ce domaine, les microréacteurs et la production d'hydrogène sont examinés.
- Le deuxième chapitre concerne le passage du microsystème conçu pour la biologie au microréacteur. En particulier, les développements technologiques comme la connectique, les éléments chauffants seront décrits.
- Le troisième chapitre sera consacré à l'évolution du microréacteur vers un microréacteur catalytique. La description et la caractérisation des catalyseurs film de platine obtenu par pulvérisation cathodique et platine supporté sur alumine seront principalement développées. Ces catalyseurs seront déposés sur un support silicium non microstructuré et microstructuré comme il sera montré.
- Enfin le quatrième chapitre traitera des expériences réalisées dans un macroréacteur qui viseront à présélectionner le catalyseur et à développer un nouveau microréacteur plus adapté à la réaction de déshydrogénation.

Enfin des expériences seront effectuées avec le microréacteur en tant que :

- microsystème pour stocker de l'hydrogène avec la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane

- filtre pour améliorer la sélectivité des capteurs gaz du département MICC en mettant en œuvre un mélange de CO/CH₄/air et la réaction d'oxydation du CO dans le microréacteur

CHAPITRE A

Etude Bibliographique

A- Bibliographie

A-I Microsystème pour la chimie

A-I-1 Définition d'un microréacteur

Un microréacteur est un réacteur miniature dans lequel a lieu une réaction chimique. Les microréacteurs sont fabriqués avec des techniques issues de la microélectronique ou avec des outils de précision. Les dimensions caractéristiques des canaux de ces microsystèmes s'étendent du submicromètre à quelques millimètres. Tous ces systèmes allant en fait des nanoréacteurs aux mini-milliréacteurs sont rassemblés sous le nom de microréacteur [1], même si cette définition peut être contestée. Dans le cadre de ce travail, les réacteurs dont la taille caractéristique de structuration est micrométrique seront nommés microréacteurs.

A-I-2 Intérêts

A-I-2-a) Avantages des microréacteurs

L'intérêt des microréacteurs est principalement lié à leur petite taille conduisant à un grand rapport surface sur volume [2]. Ces faibles dimensions permettent d'avoir un transfert de chaleur et une diffusion massique très rapides [3, 4], conduisant à un équilibre presque instantané de la composition et de la température au sein du système. La formation de sous-produits, les réactions secondaires diminuant la sélectivité de la réaction, sont limitées dans un microréacteur pour les raisons suivantes :

- l'évacuation de la chaleur est plus efficace que dans un réacteur conventionnel
- les mélanges des réactifs sont rapides car ils sont facilités par des canaux de petits diamètres.

Toutes ces propriétés permettent d'augmenter le rendement total des réactions [4] dans les microréacteurs par rapport aux réacteurs classiques.

A-I-2-b) Sécurité

Comme la quantité de produits utilisée est faible, les risques liés à la manipulation de produits dangereux (comme le fluor [2]) ou nocifs sont limités ainsi que les fuites. De plus des produits chimiquement dangereux à fabriquer, à manipuler ou à entreposer comme l'hydrogène peuvent être produits directement sur place, en petites quantités, diminuant encore les risques d'accidents [5].

Des réactions difficiles à maîtriser dans des macroréacteurs comme l'oxydation de l'hydrogène, réaction fortement exothermique ou la fluoration directe de composés aromatiques [2, 6] sont étudiées sans risque d'explosion ni d'apparition de flammes [7, 8] dans les microréacteurs car la chaleur est évacuée rapidement.

A-I-2-c) Intérêt économique

Cette miniaturisation favorise la mise en œuvre de réactions rares et coûteuses car les réactifs sont consommés très lentement et en faible quantité.

Le microréacteur ainsi que ses périphériques intégrés ou non comme les capteurs de pression, de température, les éléments chauffants nécessitent moins d'infrastructures pour opérer et donc moins de place et d'énergie. Du fait de leur compacité, les microréacteurs peuvent être connectés en parallèle afin de partager le flux gazeux mais aussi les équipements d'analyses. Ils peuvent aussi être insérés dans des systèmes plus « volumineux » comme l'a fait l'entreprise Degussa dans le projet Demis [9] et en vue d'un gain de poids par exemple sur les plates-formes.

Enfin, le temps de séjour de ces microsystemes est court, généralement de quelques millisecondes à quelques secondes, ce qui permet d'augmenter considérablement le nombre d'expériences par jour. Ceci est particulièrement intéressant pour les applications de criblage [10, 11] ou pour effectuer rapidement des expériences sous différentes conditions de température ou pression...

D'un point de vue économique, le développement rapide de nouveaux procédés ou de substances, les possibilités d'avoir des investissements réduits avec des installations plus petites, sans stock, ni transport, ainsi qu'un impact sur l'environnement minimal [14] constituent des avantages non négligeables.

A-I-3 Difficultés

Les réactions extrêmement lentes et par conséquent avec un temps de séjour élevé dans le réacteur font parties des réactions difficiles à mettre en œuvre technologiquement dans un microréacteur car elle nécessite la mise en place d'une alimentation à faible débit de réactif. De plus un faible débit conduit à une production chimique faible, or si le but recherché est de fabriquer une quantité élevée de produit, les microréacteurs devront être mis en parallèle ou cette réaction devra être réalisée dans des réacteurs classiques.

Des questions viennent aussi à l'esprit concernant les possibilités des microréacteurs :

- peuvent-ils s'adapter à toutes les exigences industrielles auxquelles se plient déjà les réacteurs classiques ?
- peuvent-ils produire autant qu'un réacteur classique même en étant mis en parallèle?

Par ailleurs, la mise en œuvre du microréacteur catalytique n'est pas simple. Les difficultés apparaissent au niveau:

- de la préparation et de l'introduction du catalyseur qui peut colmater le microsystème
- de la connectique microfluidique fragile, peu développée sauf pour la technique HPLC et qui ne résiste actuellement pas à des températures élevées
- du packaging.

De plus, les moyens d'analyses dans ces domaines d'échelle sont aussi restreints. Ainsi le manque d'appareillages adaptés aux dimensions et aux débits utilisés rend difficile la caractérisation du microsystème lui-même et l'analyse des produits de réaction. La solution idéale serait de réaliser des analyseurs intégrés aux microsystèmes mais ceci demande des développements technologiques délicats et une grande connaissance de chaque composant du microsystème.

A-II Généralités sur les microréacteurs pour la catalyse hétérogène

A-II-1 Fabrication, connexion et mise en oeuvre des microréacteurs

A-II-1-a) Substrats

Le choix du substrat pour fabriquer le microréacteur dépend de l'application visée et des techniques d'usinage à disposition. Le Tableau A.1 donne des détails sur les différents substrats. Ce tableau résumé a été synthétisé par R. Jackmann et M. Schmidt du MIT (Massachusetts Institute of Technology) suite à une réunion de travail (il n'est pas référencé dans la littérature). En résumé, les substrats céramiques sont utilisés plus particulièrement pour des applications très hautes températures [12, 13], le verre pour les réactions catalytiques hautes températures ($< 500^{\circ}\text{C}$) [14, 15], le métal pour les réacteurs et les échangeurs thermiques [16] et les plastiques pour des réactions très basses températures autour de 80°C [17].

Le silicium reste tout de même un des substrats de choix car il est depuis longtemps utilisé en microélectronique et les techniques de gravure sont connues et maîtrisées. [18]

Material	Fabrication Methods	Advantages	Limitations	Recommendations
Ceramics	Laser machining, Powder processing, Solid-freeform machining, Sol-gel processing, Chemical vapor deposition, Micromolding	Resistant to chemically corrosive environments and high temperatures	Dimensional stability (warpage and shrinkage, precision) Porosity Brittleness Problems with integration	Develop methods for fabrication at the micron scale
Plastics	Injection molding, Embossing, Micromolding, Solid-Freeform Machining	Cheap (low cost at high volume throughput) Easily prototyped Good optical properties Biocompatible	Incompatible with many classes of chemicals (depends on specific polymer) Large coefficients of thermal expansion and poor stability at high T Limited strength and durability	Improve access to rapid prototyping
Metals	Milling, Laser processing, Electroforming/electroplating Electrochemical/electrodischarge machining (ECM/EDM), LIGA	Large material properties knowledge base Cheap Widely accessible Good thermal and electrical properties	Limited precision in conventional machining	Develop methods for high precision micromachining of bulk metals
Semiconductors	Wafer processing (IC)	High strength No creep High temperature capability (~600°C) Good electronic properties Large material and process knowledge base Easy to machine with high precision Large and reliable support infrastructure	Limited access to facilities (capital intensive) Manufacturing favors high wafer volumes (~10,000 wafers/mth) Fundamentally open loop manufacturing (run-by-run control) Cumbersome IC industry protocols (slow cycle times) Cost of material and process	Develop methods for integrating Si with other materials
Glass	Dry etching, Wet, isotropic etching	Good optical properties Reasonable temperature stability Biocompatible	Limited methods for micromachining	Develop alternative methods for micromachining, e.g., robust methods for etching

Tableau A.1. Matériaux - Fabrication - Avantages – Limites

A-II-1-b) Techniques de gravure

Les procédés utilisés pour graver les canaux dépendent de la nature du substrat (Tableau A.1). En microtechnologie, les procédés de photolithographie et gravure [19], ainsi que de LIGA [20] (Lithographie Galvanoformung Abformung pour lithographie, électrodéposition, moulage) sont les plus usités. Le LIGA concerne en particulier des substrats tels que les polymères, les céramiques et le métal. Les procédés de photolithographie et gravure conviennent au silicium et au verre mais ce procédé a une limite. En effet suivant la profondeur des canaux, les parois obtenues sont plus ou moins parallèles. Aussi s'il est nécessaire d'avoir des canaux très profonds à flancs parallèles alors les gravures par radiation avec synchrotron RX [19] et par laser [20] seront les plus aptes à répondre à ces exigences. Toutes ces techniques de gravure beaucoup utilisées en micromécanique, microfluidique et microoptique conduisent à des dimensions d'objet de l'ordre du micromètre.

La fabrication de microsystèmes à base de polymère, de plastique, de métal, de céramique peut se faire par moulage [19]. Cette technique est facile d'utilisation, les répliques sont simples et les coûts sont faibles même pour de grands volumes. Enfin la gravure des canaux

peut être réalisée à l'aide de microoutils diamantés [21] mais les dimensions caractéristiques des systèmes sont plus importantes qu'avec des techniques de gravure issues de la microtechnologie.

A-II-1-c) Fermeture du microréacteur

La fermeture des microsystèmes ainsi que la connectique posent de nombreux problèmes et sont les deux points les plus délicats à résoudre pour la fabrication d'un microréacteur.

La méthode de fermeture dépend des matériaux utilisés pour les substrats gravés et le capot. Le plasma oxygène qui permet d'activer des surfaces est une méthode qui peut être utilisée pour fermer des substrats en PDMS (polydiméthylsiloxane), en polystyrène, et en silicium [19]. Pour les réacteurs microstructurés en métal, l'assemblage du microréacteur peut se faire par lamination de couches liées par soudure ou par brasure.

Des techniques plus usitées en microélectronique pour la fermeture des microréacteurs sont par exemple le scellement moléculaire [22] ou le scellement anodique (« anodic bonding »). Ces méthodes sont utilisées plus particulièrement pour le silicium et le verre. Le scellement anodique permet de fermer un microréacteur en silicium avec un capot en pyrex. Ce scellement est rendu possible entre ces deux matériaux car leurs coefficients de dilatation thermique sont voisins : $\alpha_{\text{Si}} = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{\text{Pyrex}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ce microréacteur est alors limitée à des températures d'utilisation inférieures à 500°C du fait du capot en pyrex. Pour travailler à des températures plus élevées, un microréacteur en silicium pourra être scellé avec un capot aussi en silicium par scellement moléculaire. L'inconvénient de ce scellement est qu'il ne permet pas de faire des observations à l'œil nu ni au microscope, contrairement à une fermeture avec un capot en pyrex. Seule la caméra IR permet de vérifier la qualité du scellement moléculaire car le silicium est transparent aux IR.

A-II-1-d) Connexions du microréacteur

Les entrées et sorties des fluides dans le microréacteur fermé sont souvent situées sur le capot. Dans ce cas, la gravure de ces orifices peut être une étape comprise dans le procédé d'usinage du microsystème. Mais ces orifices peuvent être aussi obtenus par décapage électrochimique, usinage laser, usinage par électroérosion, dépôt chimique en phase vapeur, coulage, moulage et étampage. Les techniques les plus souvent utilisées sont les mêmes que celles employées pour la gravure des canaux et seront développées dans le chapitre B lors de la présentation des connexions utilisées.

Dans un microréacteur pour la catalyse comme en catalyse classique, la température et la pression sont des paramètres à contrôler afin de pouvoir étudier la réaction.

A-II-1-e) Contrôle de la température / Gestion de la chaleur

La température joue un rôle important en catalyse hétérogène de type gaz/solide car ces réactions sont généralement limitées par des transferts thermiques et massiques. Les microréacteurs permettent d'obtenir une grande efficacité au niveau de ces transferts puisque la surface d'échange est plus importante que dans un réacteur conventionnel pour un même volume. Il est donc impératif de prendre en compte le paramètre température, de l'ajuster et de le contrôler suivant la réaction étudiée.

Dans la littérature, la température est souvent contrôlée avec un bloc chauffant (chauffé par des cartouches chauffantes) dans lequel est positionné le microréacteur [23, 24]. De cette façon, la température du microsystème est homogène sur toute sa surface ce qui évite les problèmes de points chauds ou froids néfastes au rendement de la réaction. Cette technique ne permet pas de réaliser des gradients de température pour, par exemple, évaporer un liquide à une température alors que la zone de réaction est à une autre température. De plus, l'utilisation de cartouches chauffantes entraîne la fabrication d'un système dans lequel le microréacteur doit être intégré et donc limite la compacité du système.

Pour favoriser cette compacité du système, des résistances chauffantes peuvent être directement intégrées aux microréacteurs. Elles sont souvent en platine. Ce film métallique est déposé par différentes techniques de dépôts en couches minces ou épaisses.

Ces résistances chauffantes peuvent s'accompagner de capteurs de température qui permettent de contrôler la température et d'étudier les échanges thermiques. Pour gérer ces transferts et en particulier pour dissiper la chaleur au sein du milieu réactionnel, la conductivité et l'épaisseur du matériau utilisé sont des paramètres importants [25]. Une autre méthode pour contrôler les transferts thermiques est de développer des membranes [26], par amincissement du substrat (Figure A.1b), qui servent à réaliser des isolations thermiques. Lao & al ont développé un système thermique comprenant une membrane. Leur but a été de fabriquer un outil permettant un contrôle de température très précis en maîtrisant un refroidissement et un chauffage rapides pour des réactions avec des gaz ou des liquides. Cette étude a été réalisée dans une chambre microfluidique. Pour cela des capteurs et des éléments chauffants en platine

ont été déposés par pulvérisation cathodique sur le wafer de silicium recouvert d'une membrane isolante de Si_3N_4 (Figure A.1a). Les capteurs 6 et 7 ont été placés hors de la chambre pour confirmer l'efficacité de l'isolation thermique de la membrane de nitrure de silicium.

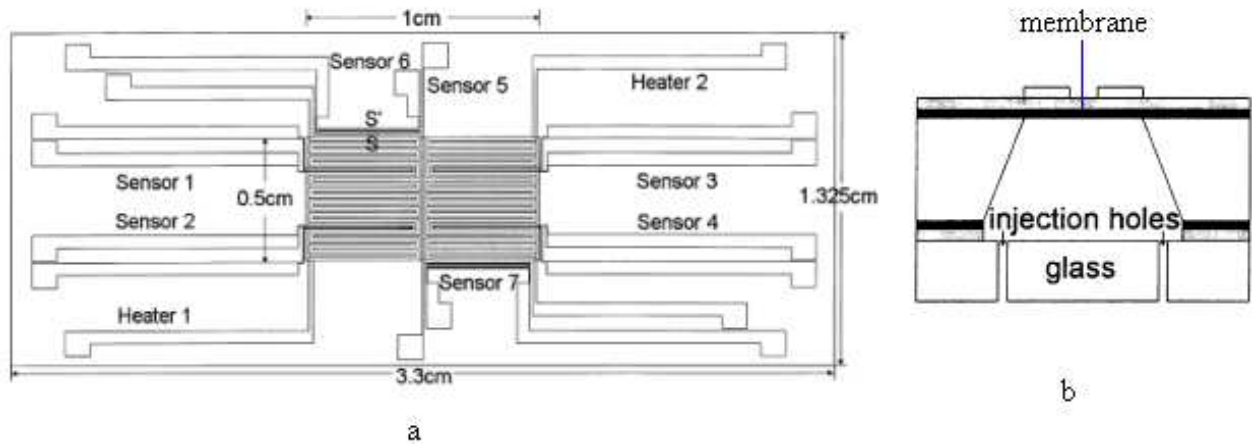


Figure A.1. a) Vue de dessus d'un microréacteur avec résistance chauffante et capteur de température b) Vue en coupe du microréacteur et de sa membrane [26]

Le risque de points chauds et/ou points froids est accru lorsque les résistances chauffantes sont directement intégrées au système. Aussi la conception de ces résistances n'est pas simple et dépend fortement de la nature du matériau utilisé pour fabriquer le microréacteur et en particulier de sa conductivité. Elle nécessite donc plus d'attention qu'un système avec des cartouches chauffantes. Mais à terme, cette solution, la plus économe en énergie car la puissance consommée est dans ce cas plus faible que celle mise en œuvre avec des cartouches chauffantes, est la plus intéressante.

L'acquisition de la température peut se faire soit, comme il a été décrit précédemment, avec des capteurs directement intégrés au microréacteur, soit avec des thermocouples, systèmes utilisés dans la plupart des cas.

Pour observer le profil de température sur l'ensemble du microréacteur et apprécier l'homogénéité de la température, l'appareil actuellement le plus adapté est la caméra infrarouge.

A-II-1-f) Débits/Perte de charge

Pour gérer la distribution du flux dans le microréacteur, les débits de gaz peuvent être contrôlés par des microvannes mais aussi des micropompes qui permettent le transfert et la régulation des écoulements de fluide [27]. Un autre moyen développé par le MIT dans le microréacteur à écoulement transversal (cross-flow) [24] est d'effectuer des améliorations technologiques directement dans le microsystème. L'équipe de recherche a donc développé une nouvelle géométrie de microréacteurs avec l'ajout de plots disposés après le catalyseur. La perte de charge créée par ses plots étant supérieure à celle du lit catalytique, ceci a permis de contrôler l'écoulement du fluide et de l'uniformiser sur le lit catalytique. Ce contrôle de débit du fluide sur le lit de catalyseur a permis d'étudier la cinétique de la réaction choisie.

La forte perte de charge rencontrée dans les microsystèmes amène à prendre en compte dans le développement technologique du microréacteur les problèmes liés aux phénomènes de surpression et d'adapter la connectique, le scellement du microréacteur et les matériaux utilisés.

Pour mesurer le débit gazeux en sortie de microréacteur, des débitmètres massiques adaptés au flux des microréacteurs peuvent être utilisés. La mesure de débit reste difficile compte tenu des gammes de débits des microréacteurs.

A-II-2 Microréacteur et catalyse

A-II-2-a) Catalyseurs et dépôts

Le microréacteur doit intégrer un catalyseur pour devenir un microréacteur catalytique.

Les catalyseurs solides, les plus souvent utilisés, en catalyse hétérogène sont constitués d'un support et d'une phase active. Le support permet de disperser cette phase. Les principaux supports employés sont l'alumine, la silice, les silico-aluminates et les oxydes céramiques. La phase active est souvent un métal tel que le platine, le palladium, le nickel, l'argent mais peut aussi être une zéolithe [28-30]. Les catalyseurs peuvent être déposés par aérosol, jet d'encre, Physical Vapor Deposition PVD, Chemical Vapor Deposition CVD, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition PECVD, pulvérisation, évaporation, par enduction et

imprégnation [31] et obtenus par oxydation anodique. Suivant la méthode utilisée, le catalyseur peut être intégré avant ou après la fermeture du microréacteur.

A-II-2-b) Exemples : Substrats – Catalyseurs - Réactions hétérogènes

Le Tableau A.2 reprend des catalyseurs utilisés dans les microréacteurs avec la réaction hétérogène associée.

Substrat - Support catalyseur	Catalyseur - Phase active	Réactions
Al ₂ O ₃ poreux obtenu par oxydation anodique	Imprégnation d'un précurseur de Pd	Hydrogénations [21]
Al ₂ O ₃ poreux Poudre $\phi=0.5-50\mu\text{m}$	Ag déposé par électrochimie	Réaction d'oxydation d'éthylène [23]
Si recouvert de silice	Dépôt par CVD, sol gel nanoparticules de Pt, Fe, Co	Réaction de type Fisher Tropsch [32]
Si recouvert d'Al ₂ O ₃ ou TiO ₂	Dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche mince d'oxyde métallique Pt	Déshydrogénation du cyclohexène $\text{C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{H}_2$ [12]
tube de quartz	dépôt par trempage Ce _{1-x} Gd _x O _{2-0.5x} ou Ce _{1-x} Sm _x O _{2-0.5x} et de Pt	Oxydation du monoxyde de carbone $\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ [33]

Tableau A.2. Substrats Catalyseurs et Réactions hétérogènes

A-II-2-c) Cycle catalytique pour une réaction gaz/solide

La réaction catalytique aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique subit un cycle catalytique qui se déroule en cinq étapes [34] :

1. transfert des réactifs vers la surface du solide,
2. adsorption des réactifs sur le catalyseur : les molécules deviennent des espèces adsorbées chimiquement plus réactives. Souvent des ruptures de liaison intramoléculaires et des formations de liaisons avec les atomes de la surface ont lieu,
3. réaction entre réactifs adsorbés à la surface,

4. désorption des produits de la surface catalytique : les sites occupés sont régénérés et le cycle catalytique peut s'installer avec une nouvelle adsorption sur ces sites,
5. transfert des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 2, 3 et 4 sont de nature chimique, alors que les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière.

Du fait de la faible épaisseur de la couche catalytique dans les microsystèmes, les phénomènes de transfert au sein du grain de catalyseur ne sont en général pas le facteur limitant. Dans le paragraphe A-III, des exemples de microréacteurs utilisés avec succès pour la catalyse gaz/solide seront présentés.

A-II-2-d) Analyse des produits en sortie de microréacteur

Le moyen de caractérisation le plus souvent utilisé lors de réactions catalytiques en phase gazeuse est le spectromètre de masse (MS). Cette technique permet d'obtenir instantanément des informations sur les produits mais aussi sur les réactifs grâce à un court-circuit installé dans les bancs d'essai. La réaction est ainsi étudiée en détail : taux de conversion, sélectivité. Le spectromètre de masse permet aussi de déterminer l'activité catalytique du catalyseur en faisant varier le flux dans le microréacteur. Mais ce moyen d'analyse reste relativement coûteux et surtout délicat à mettre en œuvre compte tenu des faibles débits.

Les analyseurs IR sont aussi utilisés pour analyser les produits. Ils peuvent être connectés directement en sortie du microréacteur pour obtenir une analyse des réactifs et des produits en continue. Mais en raison des faibles débits gazeux, le temps de réponse en liaison avec les cellules gazeuses des analyseurs est important.

La technique de chromatographie en phase gazeuse (CPG) est aussi utilisée pour les réactions catalytiques car elle permet de déterminer la quantité de produit obtenu. L'inconvénient majeur pour les microsystèmes est que la mesure n'est pas instantanée, elle nécessite une quantité de produit importante par rapport au MS et donne une moyenne sur une période de temps. Il est donc difficile de caractériser, par exemple, une désactivation rapide d'un catalyseur.

La Figure A.2 donne un exemple de banc de tests catalytiques développé pour le microréacteur présenté dans le paragraphe A-III-2-c). Ce montage permet l'analyse des réactifs et des produits avec un analyseur IR et la technique de chromatographie gazeuse.

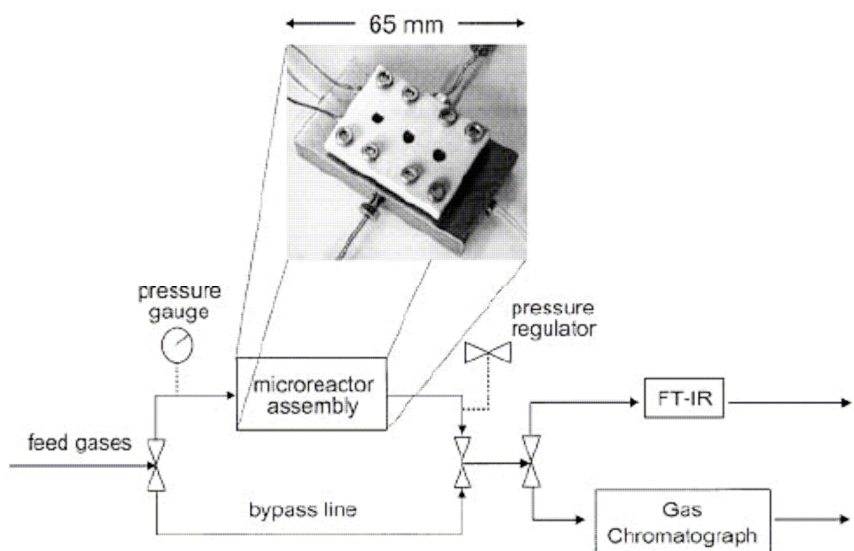


Figure A.2. Banc de tests catalytiques pour microréacteur [35]

A-III Exemples de microréacteurs pour des réactions catalytiques gaz/solide

De nombreux microréacteurs sont développés et améliorés chaque année. Cet engouement pour les microréacteurs a donné naissance à un congrès appelé IMRET (International Conference on Microreaction Technology) dont le thème est spécifique aux microsystèmes. Ce congrès existe depuis 8 ans et a regroupé en 2005 plus de 100 présentations et posters ce qui représente plus de 300 personnes.

Dans ce contexte, les microréacteurs les plus représentatifs pour cette étude sur le plan de la réaction chimique gaz/solide, du dépôt catalytique, des matériaux, de la gestion thermique sont décrits dans cette partie.

A-III-1 Microréacteur non silicium

A-III-1-a) Microréacteur en verre ou miniréacteur

Dans la majorité des cas, le microréacteur comprend une plaque gravée en métal, en verre ou en silicium, scellée avec un capot. Le Caltec (Pasadena, Californie) a développé une forme originale de microréacteurs (Figure A.3). Leur microréacteur est constitué de 9 microréacteurs microtubulaires opérant en parallèle. Dans chacun de ces microréacteurs, un catalyseur peut être déposé par trempage dans une suspension appropriée (dip coating) ou sous forme de poudre. Ce système permet donc de tester à 650°C - 700°C et de caractériser en parallèle

différents catalyseurs comme $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-0.5x}$ et $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-0.5x}$ pour la réaction de réformage du méthane [1, 33] :



La géométrie de ces microréacteurs tubulaires, de 4 mm de diamètre externe et 2 mm de diamètre interne, facilite l'insertion du catalyseur via l'emploi des techniques de remplissage développées pour les colonnes chromatographiques. De plus ce système est facile d'utilisation ce qui permet d'effectuer des tests rapides et d'obtenir des renseignements sur le catalyseur le plus adapté pour une réaction donnée.

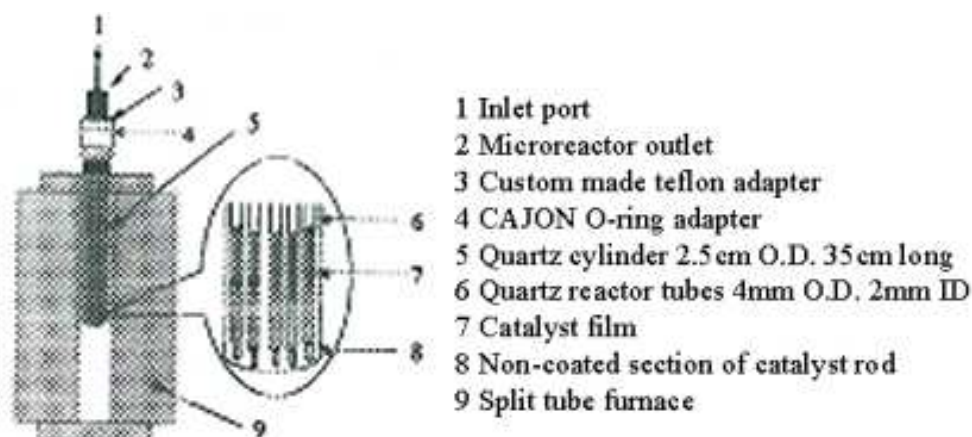


Figure A.3. Système multiréacteurs - miniréacteurs verre [33]

O.D.: diamètre externe

I.D : diamètre interne

A-III-1-b) Microréacteur en métal

L'IMM (Institute für Mikrotechnik Mainz) en Allemagne est très impliqué dans les microsystèmes pour la chimie et est l'un des plus avancés dans ce domaine en Europe. Cet institut a déjà commercialisé des micromélangeurs et des microréacteurs [36] en métal. L'institut Max-Planck à Mülheim ainsi que l'IMM ont voulu étudier le potentiel des microréacteurs et le comparer aux réacteurs conventionnels. Pour cela, la synthèse de l'oxyde d'éthylène a été prise comme réaction test car elle est très connue dans l'industrie. Cette réaction qui a lieu à des températures comprises entre 250°C et 300°C est réalisée avec un catalyseur d'argent supporté sur alumine [23]:



Les expériences ont révélé que le rendement et la sélectivité de la réaction sont comparables pour le réacteur conventionnel et le microréacteur. L'utilisation du microréacteur dégage toutefois un avantage par rapport au réacteur conventionnel car l'expérience peut avoir lieu pour une composition d'éthylène en limite d'explosion contrairement aux réacteurs conventionnels.

De plus, ce microréacteur encapsulé dans un bloc métallique chauffé par des cartouches chauffantes (Figure A.4) a la particularité d'intégrer une zone de mélange, une zone de diffusion et une zone de catalyse [23]. La zone de mélange est constituée de plaquettes dans lesquelles des canaux incurvés sont gravés pour favoriser le mélange entre l'éthylène et l'oxygène. Ces plaquettes sont en nickel recouvert d'or pour éviter que la réaction catalytique ne débute car la zone de mélange est à la même température que la zone de réaction de part la méthode de chauffage. Les canaux du microréacteur sont, quant à eux, en ligne et gravés dans des feuilles d'argent.

Ce microsystème a donc l'avantage d'être intégré ce qui permet de réaliser plusieurs étapes d'une réaction sur une même puce mais la configuration du chauffage ne permet pas de réguler les trois zones à des températures différentes.

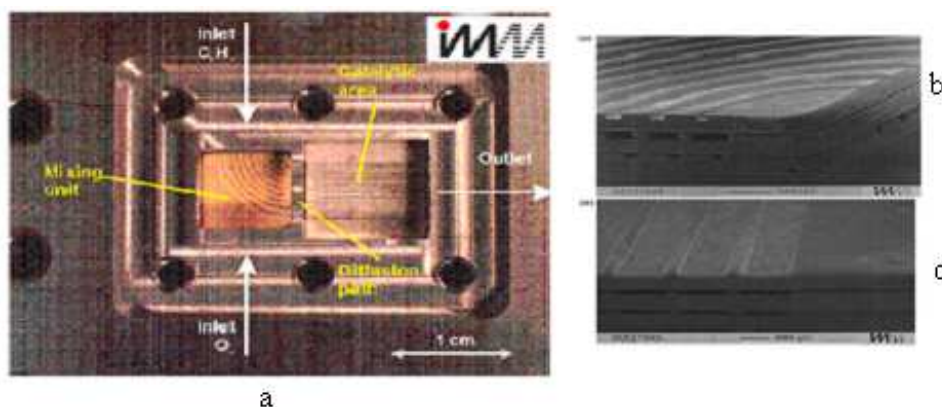


Figure A.4. Microréacteur intégré en métal IMM
a) Vue générale b) Zone de mélange – MEB c) Zone de réaction –MEB [23]

A-III-2 Microréacteur en silicium

A-III-2-a) Microréacteur avec échangeur thermique

Ces microréacteurs intéressent de nombreux laboratoires universitaires et des entreprises telles que Du Pont de Nemours qui a développé un microréacteur en silicium (Figure A.5).

Leur microréacteur consiste en un empilement de « wafer » de silicium microstructurés avec des canaux dont la taille est comprise entre 10 et 5000 μm [5, 37]. Il comprend une chambre

catalytique et deux échangeurs thermiques, l'un pour les réactifs et l'autre pour les produits. Les entrées et sorties sont placées sur un wafer servant de capot.

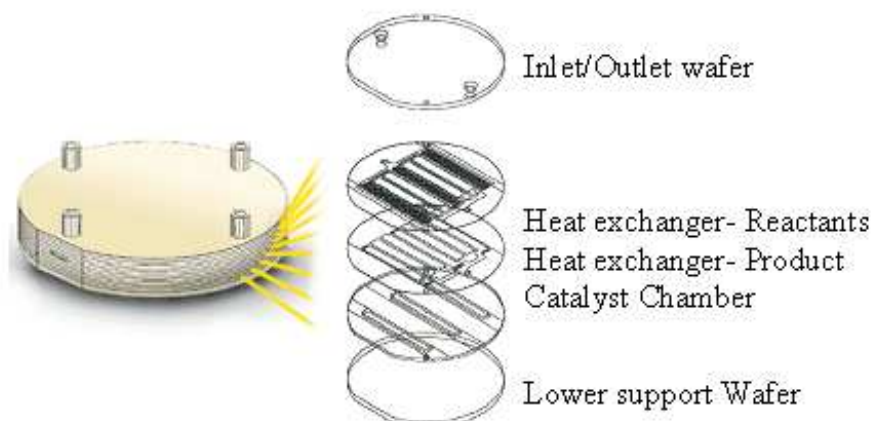
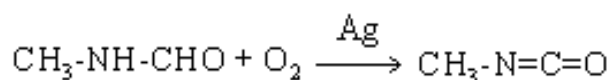


Figure A.5. Microréacteur sur wafer de silicium de Dupont [5]

La réaction étudiée pour ce microréacteur est la production de méthyl isocyanate catalysée par l'argent [1]:



Cette réaction fait partie des réactions fonctionnant à haute température et dangereuses. Elle nécessite un important refroidissement à cause de sa forte exothermicité qui a amené à la conception d'échangeur thermique dans le microréacteur (voir A-III-2-b).

La sélectivité obtenue avec un microréacteur a été légèrement inférieure à celle dans un réacteur conventionnel, il en résulte néanmoins un taux de conversion de l'ordre de 95% aussi important que dans un macroréacteur. Avec ces résultats, il a surtout été démontré qu'il était possible de mettre en œuvre une réaction extrêmement exigeante dans un microréacteur sans problème de sécurité.

A-III-2-b) Microréacteur avec résistance chauffante et membrane

L'entreprise Du Pont de Nemours a aussi développé avec le MIT un microréacteur en forme de T (Figure A.6). Dans ce microréacteur la réaction mise en œuvre est l'oxydation totale ou partielle de l'ammoniac ayant lieu sur un catalyseur sous forme d'un film de platine :



L'originalité de ce microréacteur porte sur l'intégration d'une membrane ainsi que d'éléments chauffants afin d'obtenir un microréacteur autonome en température. Le premier point de

l'étude a porté sur la température. Des simulations par éléments finis ont été faites en prenant en compte la forme des canaux (largeur et longueur), le temps de réaction, et la puissance de chauffage [38]. Afin d'éviter les points chauds entre le milieu et les bords de la membrane, l'expérience a révélé qu'il était préférable d'avoir deux éléments chauffants en bande sur les bords de la membrane plutôt qu'un seul élément sur toute sa largeur pour cette forme de microréacteur.

Le deuxième point a permis de comparer les comportements en température et les produits obtenus [39] en fonction de la membrane (Tableau A.3) choisie soit en silicium soit en nitrure de silicium. La différence de comportement entre ces deux membranes résulte de la différence de conductivité thermique des matériaux utilisés pour leur fabrication. Ainsi en fonction de la réaction souhaitée, la nature de la membrane doit être prise en compte.

Membranes	Produits obtenus	Sélectivité de NO/N ₂	Conductivité thermique
Si ₃ N ₄	NO+N ₂	Augmentation jusqu'à plus de 550°C	14 W/m.K
Si	NO+N ₂ +N ₂ O	Légère augmentation 350°C-550°C	141 W/m.K

Tableau A.3 Membrane dans les microréacteurs Dupont

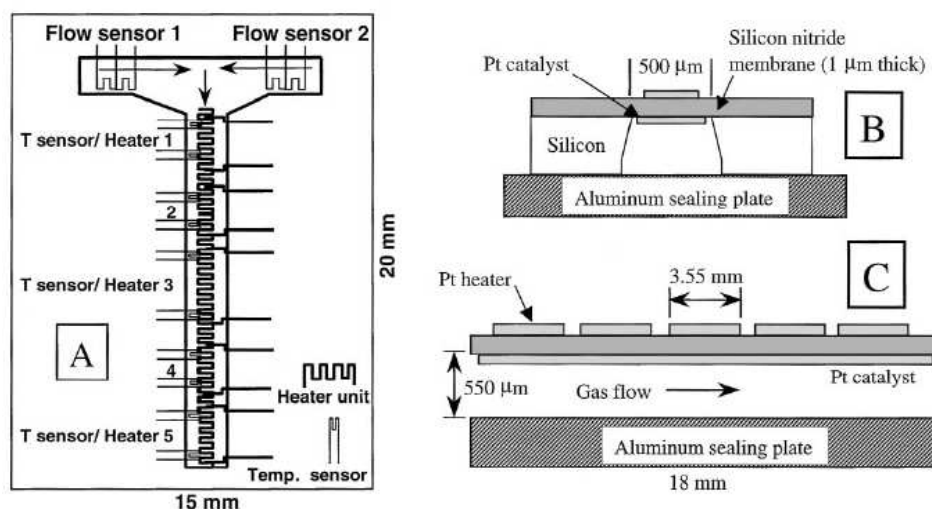


Figure A.6. Microréacteur en forme de T

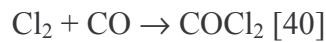
A) Vue de dessus B) Coupe d'un canal perpendiculairement au sens de l'écoulement
C) Coupe d'un canal parallèlement au sens de l'écoulement [39]

A-III-2-c) Microréacteur à lit fixe

L'équipe de Jensen au MIT a déjà développé de nombreux microréacteurs. L'originalité du microréacteur à écoulement axial [40, 41] (Figure A.7) et du microréacteur à écoulement transversal (cross-flow) (Figure A.8) [24, 35, 42] se situe au niveau de la forme du catalyseur. Le catalyseur n'est pas un film déposé par une technique de microélectronique mais un lit de poudre introduit dans le microsysteme par l'entrée en utilisant une pompe à vide connectée sur la sortie.

Dans le microréacteur à écoulement axial deux réactions ont été mises en œuvre :

- une réaction exothermique pour la synthèse de phosphogène sur un catalyseur de carbone



Cette réaction a été testée jusqu'à une température de 220°C.

- et une réaction endothermique d'hydrogénation du cyclohexène [41] sur un lit fixe de platine supporté sur alumine

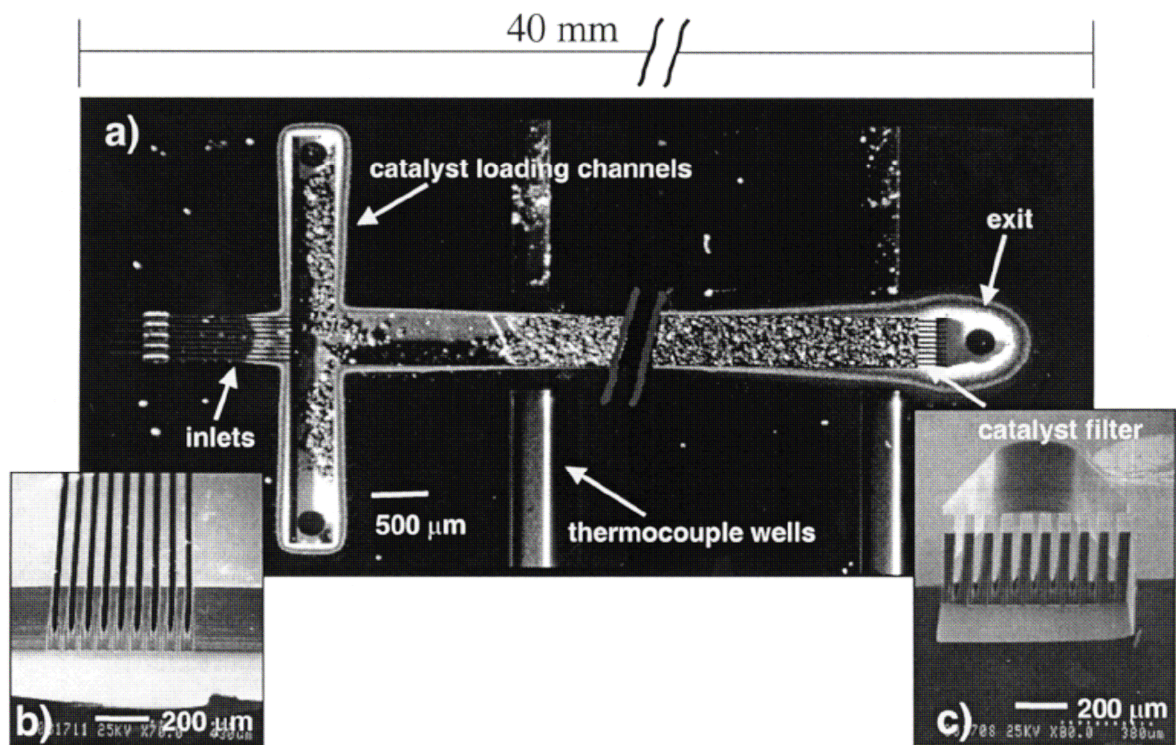


Figure A.7. Microréacteur à écoulement axial [40]

La trop grande perte de charge dans ce microréacteur a conduit à développer le microréacteur à écoulement transversal. Ce type de microréacteur possède une géométrie permettant de contrôler les écoulements tout en gardant un lit de catalyseur assez large. Quant au transfert

thermique, il se fait principalement le long du lit de poudre. Dans ce microsystème, la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone sur une poudre standard de catalyseur palladium supporté sur alumine a été étudiée :

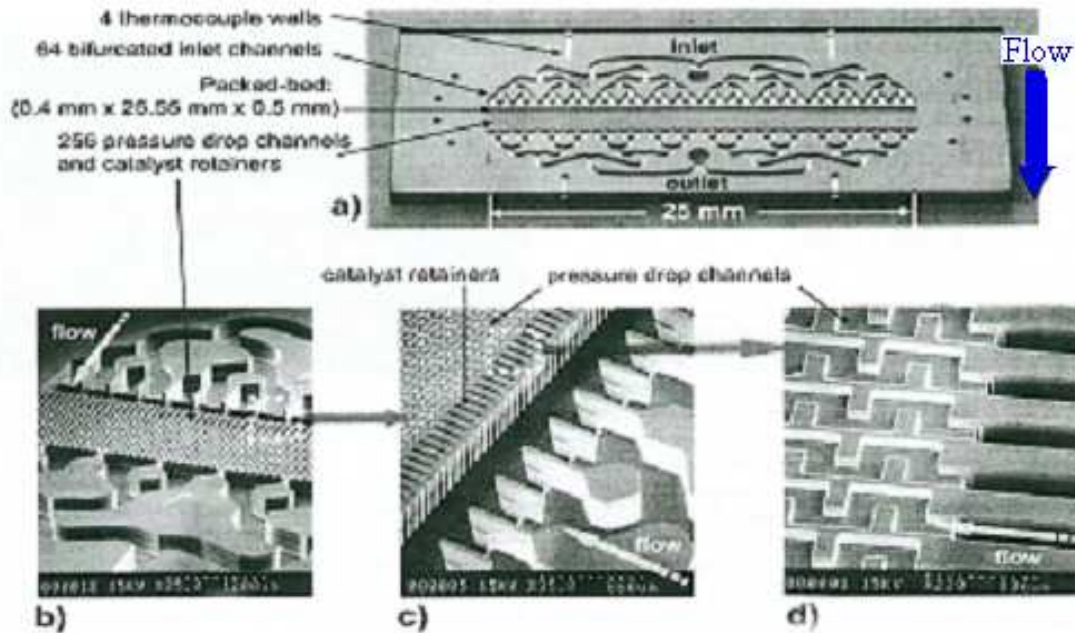
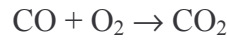


Figure A.8. Microréacteur à écoulement transversal (cross-flow) (MEB)

a) Réacteur microstructuré silicium - b à d) différents grossissements [24]

Ces deux microréacteurs sont pressés (Figure A.9) entre un capot métallique et un joint élastomère de type Viton ou Kalrez. Le joint est déposé sur un bloc métallique dans lequel des arrivées de gaz sont percées et servent à alimenter le microsystème en fluide. Ce bloc permet aussi de chauffer le microréacteur jusqu'à des températures de l'ordre de 300°C. Cette température est limitée par l'utilisation des joints élastomères. Le microsystème n'est donc pas intégré.

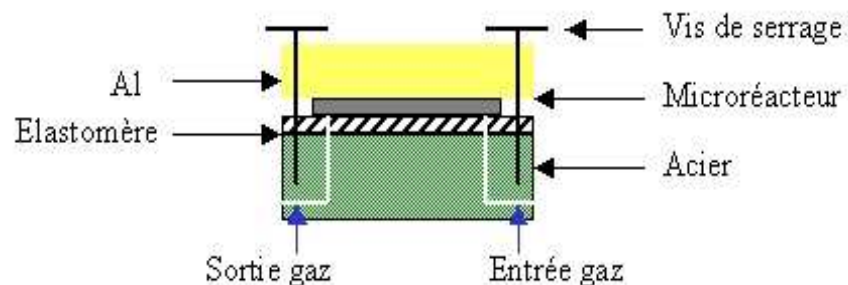


Figure A.9. Schéma du bloc d'encapsulation du microréacteur du MIT

A-IV Microréacteur et production d'hydrogène

A-IV-1 Pourquoi autant d'intérêt autour de l'hydrogène ?

Le pétrole est actuellement la source d'énergie primaire la plus utilisée (Tableau A.4). Elle représente 36 % de la production mondiale d'énergie primaire estimée à 10 milliards de tep/an. Le gaz et le charbon ont un poids sensiblement équivalent environ 22 %. Ainsi 80 % de la production mondiale d'énergie est aujourd'hui basée sur ces trois combustibles fossiles. Si l'électricité nucléaire qui s'appuie sur la fission de l'uranium 235 est ajoutée, alors 86 % de cette production mondiale d'énergie reposent sur des ressources non renouvelables [43].

	FRANCE		MONDE	
	Millions de tonnes équivalent pétrole (Mtep)		Milliards de tonnes équivalent pétrole (Gtep)	
	Mtep	%	%	Gtep
CHARBON	14	5,4	22	2,2
PETROLE	99	38,4	36	3,6
GAZ NATUREL	37	14,3	22	2,2
ELECTRICITE PRIMAIRE	95	36,8	11	1,1
<i>dont nucléaire</i>	<i>81</i>	<i>31,4</i>	<i>6</i>	<i>0,6</i>
<i>dont hydraulique</i>	<i>14</i>	<i>5,4</i>	<i>5</i>	<i>0,5</i>
ENR thermique essentiellement biomasse (bois)	13	5	9	0,9
TOTAL	258	100	100	10

Tableau A.4 Source d'énergie en France et dans le monde [43]

Gtep milliards de tonne équivalent pétrole correspond à l'énergie dégagée par la combustion d'une tonne de pétrole brut à savoir 42GJ (PCI). Unité d'équivalence énergétique utilisée en statistique économique

Le conseil mondial de l'énergie prédit une augmentation de la demande énergétique d'un facteur 2 voire 3 en 2050 [44] à cause de l'accroissement de la population mondiale, des efforts des pays en voie de développement pour combler leur retard économique, du maintien d'une légère croissance de la demande énergétique dans les pays développés [43].

	Réserves mondiales prouvées (Gtep)	Consommation annuelle en 2000 (Gtep)	Durée (au rythme actuel de la consommation) (années)	Remarques
PETROLE	≈ 140	3,6	≈ 40	80% des réserves dans les pays OPEP
GAZ NATUREL	≈ 130	2,2	≈ 60	
CHARBON	≈ 500	2,2	> 200	

Tableau A.5 Réserve et consommation d'énergie [43]

Comme le pétrole pour le moment reste l'énergie privilégiée, sa consommation en 2000 de 3.5 Gtep/an devrait augmenter et atteindre les 5 Gtep. A ce rythme, les ressources de pétrole seront épuisées dans une quarantaine d'années (Tableau A.5).

A cela s'ajoutent des problèmes tels que la pollution et l'effet de serre provoquées par les gaz émis à cause de l'utilisation de ces énergies primaires. Aussi pour préserver l'environnement tout en continuant à faire fonctionner les véhicules par exemple, il est nécessaire de développer d'autres sources d'énergies et d'utiliser aussi des énergies renouvelables (biomasse, solaire, éolienne...).

Dans ce contexte, à côté du vecteur énergétique fondamental que représente l'électricité, l'hydrogène à la fois renouvelable et non polluant semble être un candidat intéressant. L'hydrogène est déjà utilisé (Tableau A.6) dans l'industrie pétrochimique, dans la chimie fine ou encore jusque dans les années 50 avec le gaz de ville qui en contenait 50 % [45]. L'agence internationale de l'énergie estime la production mondiale d'hydrogène à 500 milliards de Nm^3/an (6.5 EJ *exajoule* = 10^{18} J).

Secteur industriel	Consommation (milliards de Nm^3/an)	%
Production d'ammoniac	250	50
Autres produits chimiques	65	13 (dont 1% pour l'espace)
Pétrochimie	185	37
Total	500	100

Tableau A.6 Secteur de consommation de l'hydrogène [43]

Ceci représente 1.5 % de la production mondiale d'énergie primaire. Mais si l'hydrogène est amené à devenir un vecteur énergétique largement répandu et qu'il représente en 2050 par exemple 20 % (170 EJ) des besoins énergétiques mondiaux estimés à 850 EJ (au lieu de 400 EJ soit 9.5 milliards de tep en 2000), les facteurs de production devront être multipliés par 25 ce qui correspondrait à une production de 12 500 milliards de Nm^3/an soit 120 millions de t/an [43].

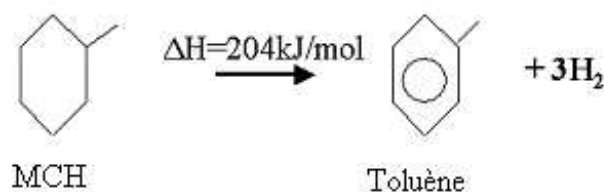
A-IV-2 Production et stockage d'hydrogène

L'hydrogène a l'avantage d'être le combustible idéal pour les piles à combustible. Cependant, l'hydrogène n'est pas une source primaire d'énergie et n'existe pas à l'état naturel comme le pétrole ou le soleil. Il est plutôt utilisé en tant que vecteur d'énergie, c'est à dire comme moyen de stocker et de transporter l'énergie. Il doit donc être produit à partir de différentes matières premières :

- carburants fossiles par vaporeformage, oxydation partielle ou reformage autotherme
Dans ce cas, du monoxyde de carbone est produit ce qui augmente le phénomène d'effet de serre. Le carburant privilégié serait le gaz naturel mais d'autres hydrocarbures sont aussi utilisés,
- par électrolyse de l'eau. Pour cela, l'électricité utilisée pourrait venir des énergies renouvelables, ou des systèmes de co-génération (vapeur chaude - centrales nucléaires)
- à partir de biomasse,
- à partir d'algues vertes ou de bactéries.

L'hydrogène possède un haut pouvoir énergétique gravimétrique (120 MJ/kg) comparé au pétrole (45 MJ/kg), au méthanol (20 MJ/kg) et au gaz naturel (50 MJ/kg). Cependant c'est aussi le gaz le plus léger (2,016g/mol), d'où un faible pouvoir volumétrique (10,8 MJ/m³) face au méthanol (16 MJ/m³) ou au gaz naturel (39,77 MJ/m³) [45]. Ceci pose un véritable problème de stockage et de transport. Les modes de stockage les plus utilisés sont les formes comprimées et liquéfiées de l'hydrogène mais d'autres moyens de stockage sont aussi étudiés comme les hydrures métalliques [46, 47] ou les nanotubes de carbone [48]. Ainsi, l'hydrogène nécessite des infrastructures particulières pour qu'il puisse prendre sa place dans les combustibles pour la production d'énergie [44].

Un autre moyen de stocker de l'hydrogène est par exemple l'utilisation d'un transporteur d'hydrogène tel que le méthylcyclohexane, appelé aussi vecteur d'énergie [49, 50]. La réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane conduit à la formation de toluène et d'hydrogène suivant la réaction endothermique présentée ci-dessous:



Le toluène dans cette réaction n'étant pas consommé, il peut être rehydrogéné ex situ. Cet hydrocarbure au même titre que le cyclohexane est donc une méthode de stockage plutôt qu'un procédé de production d'hydrogène[51].

Cette réaction a suscité en grand intérêt dans le secteur de l'automobile car elle offre un moyen de fournir de l'énergie à une pile à combustible et ainsi de pallier en partie au problème de l'appauvrissement de la planète en pétrole. Par conséquent, cette réaction a été beaucoup étudiée et mise en œuvre dans des macroréacteurs [50, 52, 53].

Les catalyseurs couramment utilisés pour cette réaction sont le platine supporté sur alumine [54, 55] et un alliage métallique composé de platine et d'étain [52] ou de rhodium toujours supporté sur alumine [54]. La réaction de déshydrogénation du MCH [56] est très fortement endothermique et a lieu essentiellement entre 350°C et 400°C [53, 57]. A pression atmosphérique, pour une température inférieure à 350°C, la conversion atteinte est limitée par la thermodynamique et cette réaction est alors équilibrée. Dans ce cas, des membranes peuvent être intégrées au macroréacteur pour récupérer l'hydrogène et éviter la réaction inverse [53, 58]. Pour une température supérieure à 400°C, des réactions parasites apparaissent ce qui entraînent une désactivation rapide du catalyseur.

Ainsi l'hydrogène semble être un des moyens les plus intéressants pour pallier les problèmes de pollution mais aussi le manque de ressources d'énergies primaires. Des bus fonctionnant à l'hydrogène commencent à apparaître en Islande et des prototypes d'ordinateurs portables de l'entreprise NEC sont prévus pour une commercialisation en 2007.

A-IV-3 Microréacteur en silicium et Hydrogène

Une micropile à combustible peut être alimentée en hydrogène :

- soit directement à l'aide d'une cartouche d'hydrogène mais son stockage pose différents problèmes, en particulier en terme de sécurité (explosion)
- soit avec un microsystème dans lequel a lieu une réaction catalytique qui va permettre de fournir de l'hydrogène.

Cette dernière méthode favorise une utilisation plus sécuritaire de l'hydrogène. Pour cette raison, quelques laboratoires cherchent à mettre en œuvre des réactions de production d'hydrogène à l'aide de microréacteurs.

A-IV-3-a) Microréacteur avec tubes suspendus

Ce microréacteur [59, 60] développé au MIT (Figure A.10) a été conçu pour la production d'hydrogène afin d'alimenter une pile à combustible. La réaction mise en œuvre dans ce réacteur est le craquage de l'ammoniac:



Cette réaction est couplée à une réaction de combustion du butane, exothermique qui vise à apporter la chaleur nécessaire à la réaction endothermique :



Cette application en tant qu'échangeur a imposé une conception spécifique du composant pour contrôler les échanges thermiques. Le dispositif retenu permet à la fois une isolation thermique parfaite vis-à-vis de l'environnement extérieur et un échange thermique optimal entre les canaux dans la zone de réaction car la zone de réaction est à 900°C alors que l'extérieur est à 50°C.

Son autre particularité vient du mode de dépôt du catalyseur effectué après scellement du capot et par circulation de la suspension contenant le catalyseur. Il n'est donc pas disposé en lit fixe comme celui du microréacteur à écoulement axial ou transversal, mais il est fabriqué in situ sous la forme d'une enduction d'alumine imprégnée avec de l'iridium pour la réaction de production d'hydrogène. Cette technique est particulièrement utilisée en automobile pour les dépôts de catalyseur dans les pots catalytiques et semble difficile à mettre en œuvre pour des outils à l'échelle microscopique puisque le dépôt obtenu n'est pas homogène (Figure A.11).

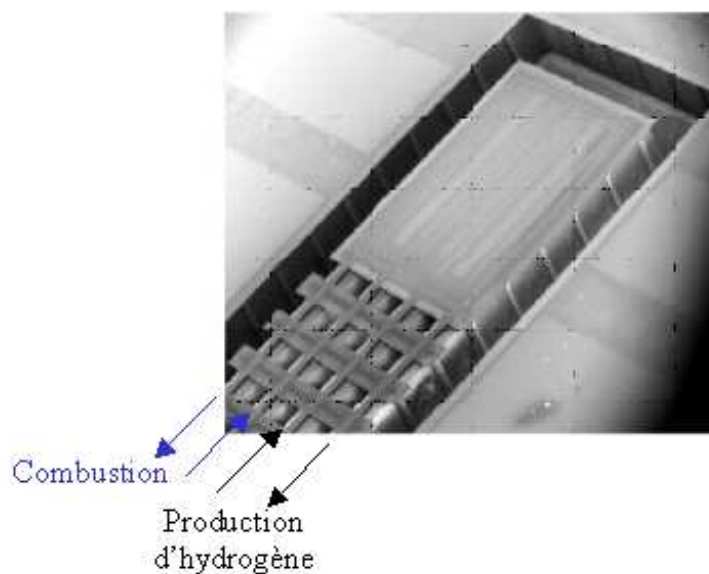


Figure A.10. Microréacteur à tubes suspendus [61]

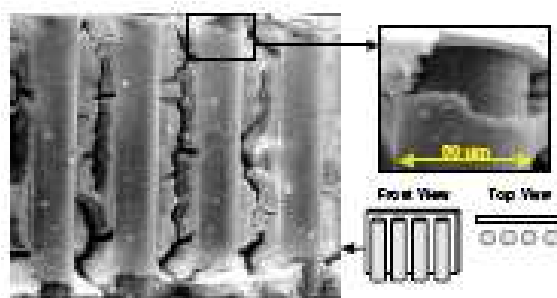


Figure A.11. Enduction d'alumine dans le microréacteur à tubes suspendus [61]

A-IV-3-b) Microréacteur et vaporéformage du méthanol

Le méthanol peut être directement utilisé comme combustible dans une pile à méthanol à combustion directe (DMFC) ou comme source d'hydrogène lorsqu'il est traité puisque son intérêt principal réside dans ses 4 atomes d'hydrogène.

Pour la production d'hydrogène, le méthanol est utilisé le plus souvent dans des réactions de vaporéformage qui consiste à le mélanger avec de l'eau, sous forme gazeuse. Le catalyseur utilisé est à base de cuivre ou de zinc et le vaporéformage peut s'écrire de manière simplifiée sous la forme de trois équations:



Ce procédé, utilisé aussi bien pour des alcools que pour des hydrocarbures légers, a été choisi par de nombreux constructeurs automobiles pour leurs prototypes: en particulier Daimler

Chrysler avec la Nectar5 et Volkswagen avec le projet CAPRI. Cette réaction endothermique de vaporéformage a lieu en phase gazeuse, il faut donc d'une part chauffer la zone de réaction et d'autre part, vaporiser les réactifs et les amener à la température du reformage (entre 260 et 300°C dans le cas du vaporéformage du méthanol).

Cette réaction fortement étudiée dans les systèmes macroscopiques a attiré l'attention du domaine des microsystemes et a par la suite beaucoup été mise en œuvre pour la production d'hydrogène dans ces microoutils. L'inconvénient de cette réaction est la formation du monoxyde de carbone provenant de la décomposition directe du méthanol ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}$) qui risque empoisonner la pile à combustible dont la tolérance est de 1 à 2 ppm. Il est donc nécessaire de réaliser une réaction supplémentaire afin de réduire la quantité de monoxyde de carbone générée par la réaction de reformage.

Le microréacteur radial (Figure A.12) développé par Pattekar [62] permet de mettre en œuvre la réaction de vaporéformage. L'originalité de ce microréacteur consiste en sa forme radiale qui intègre une zone de vaporisation et qui permet d'abaisser la perte de charge par rapport à un microréacteur en forme de ligne et ainsi d'obtenir une bonne évaporation. Le catalyseur sous forme de poudre de $\text{Cu}/\text{ZnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est introduit dans ce microréacteur par la même technique développée par l'équipe du MIT pour remplir leur microsysteme avec un lit fixe (A-III-2-c).

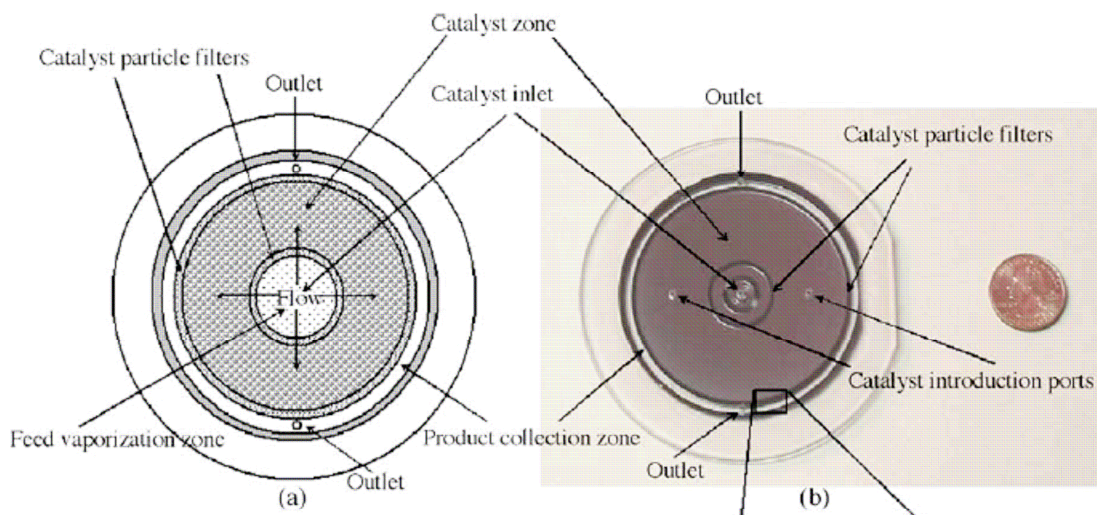


Figure A.12. Microréacteur radial [62]

A-IV-3-c) Microréacteur et déshydrogénation d'hydrocarbures

L'avantage des réactions de déshydrogénation d'hydrocarbures (méthylcyclohexane, cyclohexène) est qu'elles ne conduisent pas à la formation de monoxyde de carbone. Par conséquent, une pile à combustible peut être directement intégrée à la suite du microréacteur et fonctionner avec l'hydrogène libéré.

Très peu de laboratoires travaillent sur les réactions de déshydrogénation d'hydrocarbures dans les microréacteurs. Actuellement, seul le microréacteur (Figure A.13) [63] développé à l'« Institute for Micromanufacturing » de Louisiane puis au « Stevens Institute of Technology » de Hoboken (New Jersey) au met en œuvre la réaction d'hydrogénation et de déshydrogénation du cyclohexane [64-66] :

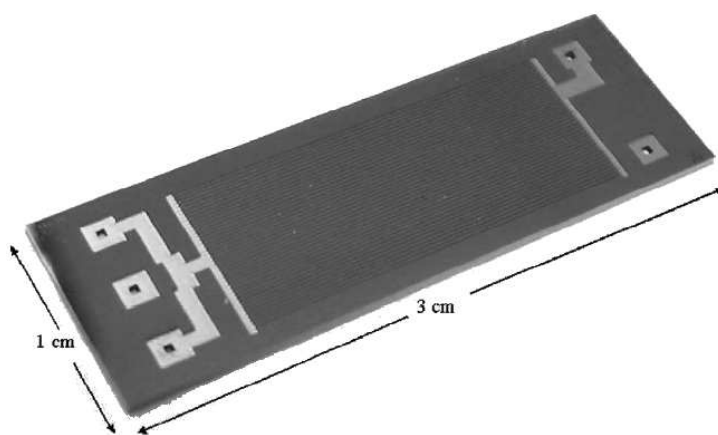
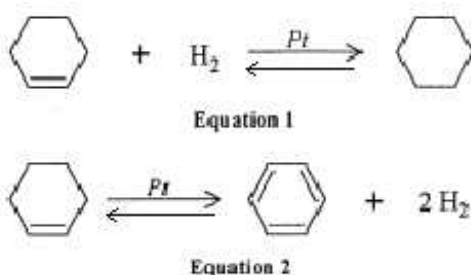


Figure A.13. Microréacteur en silicium pour la déshydrogénation d'hydrocarbures [32]

Le microsystème est alimenté en cyclohexène et en hydrogène de façon à étudier les équilibres présentés en équation 1 et 2 :



Les expériences (Figure A.14) montrent que :

- pour des températures inférieures à 150°C la réaction d'hydrogénation est privilégiée par rapport à la déshydrogénation car du cyclohexane est formé (Equation 1)

- et pour des températures supérieures à 150°C, du benzène apparaît puisqu'il est thermodynamiquement favorisé à des températures plus élevées (réaction endothermique) (Equation 2).

Cette expérience a aussi permis de constater que le catalyseur réalisé par un dépôt d'une couche mince de platine avait bien une activité catalytique pour cette réaction et que par conséquent des catalyseurs issus des techniques de la microtechnologie pouvaient être utilisés.

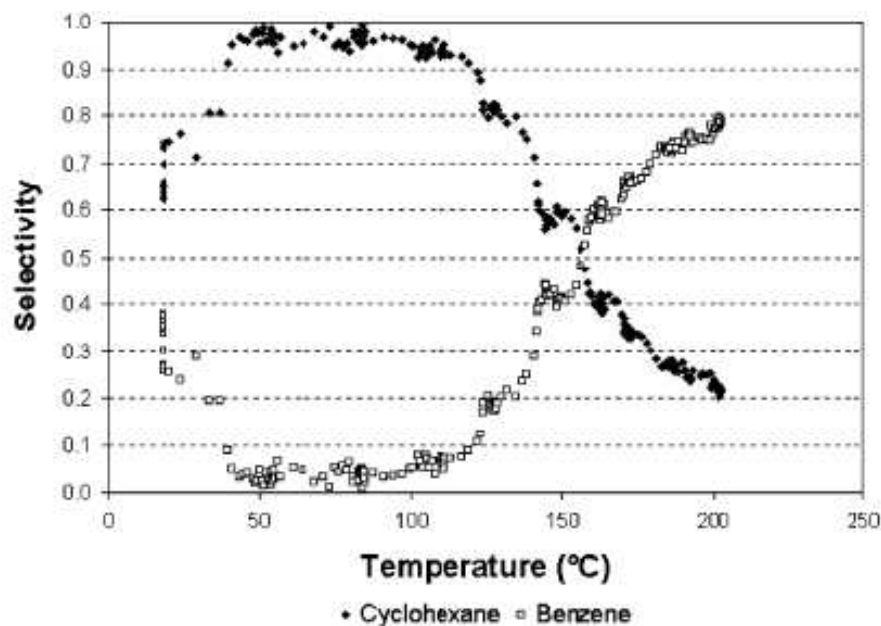


Figure A.14. Sélectivité hydrogénation/déshydrogénation [64]

A-V Microréacteur et détection des gaz

La principale activité de l'équipe MICC du laboratoire SPIN est l'élaboration et la caractérisation de capteurs chimiques pour la détection des gaz de pollution [67] tels que le monoxyde de carbone, le méthane, les NO_x, ou encore l'ozone. Aussi dans ce cadre, des microréacteurs peuvent être reliés aux capteurs en particulier en utilisant le microréacteur comme filtre pour améliorer la sélectivité des capteurs aux gaz.

A-V-1 Sélectivité des capteurs chimiques

Les capteurs gaz fabriqués au laboratoire SPIN/MICC sont à base de dioxyde d'étain. Ce semi-conducteur est déposé en couche épaisse par sérigraphie sur un substrat céramique [68]. Des couches minces en or servant d'électrodes sont préalablement déposées sur un substrat en alumine, par pulvérisation cathodique. Elles vont permettre de mesurer le signal électrique de la couche sensible de dioxyde d'étain et de mesurer la grandeur caractéristique des

capteurs qui est la conductance (notée G). La Figure A.15 présente un capteur fabriqué au laboratoire.

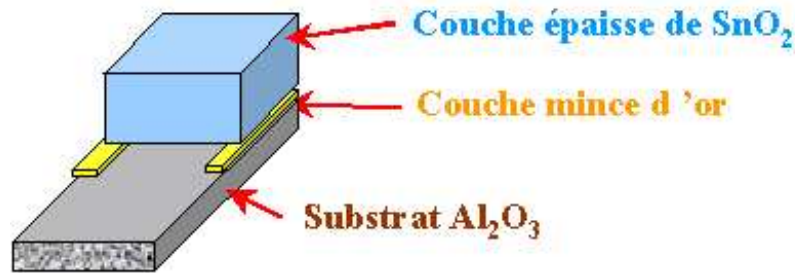


Figure A.15. Capteur chimique de type SnO_2 fabriqué en couche épaisse

Le principal problème de ces capteurs, et des capteurs de gaz de type semi-conducteur en général, est leur manque de sélectivité vis à vis des gaz.

La Figure A.16 présente la réponse en conductance d'un capteur en fonction de la température pour différents gaz. La conductance obtenue sous air constitue le signal de référence. Le capteur pour des températures inférieures à 300°C , détecte essentiellement l'éthanol. Aussi généralement, la température de travail d'un capteur se situe entre 300°C et 500°C , car dans cette gamme de températures, le capteur peut être utilisé pour la détection de plusieurs gaz.

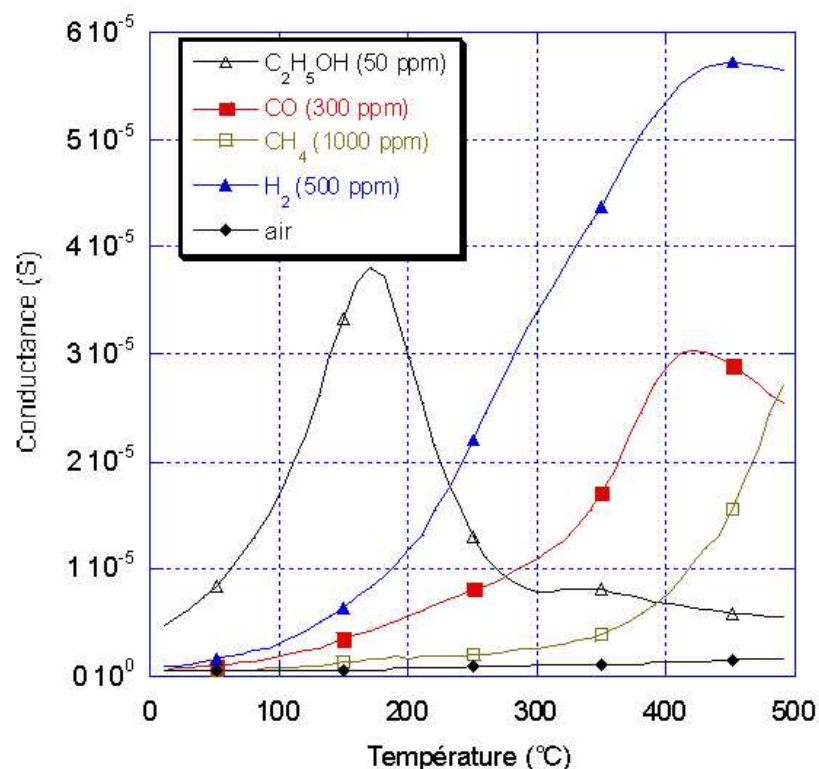


Figure A.16. Exemple de réponses d'un capteur pour 50 ppm d'éthanol, 300 ppm de CO, 1000 ppm de CH_4 , 500 ppm de H_2 et l'air

Pour ces températures, une bonne réponse du capteur est observée pour le CO et l'H₂. Le CH₄, quant à lui, commence seulement à être détecté alors que sa concentration est plus élevée que les autres gaz. Ceci montre que les capteurs dans leur configuration actuellement ne sont pas sélectifs car ils ne réagissent pas préférentiellement à un gaz. En effet, d'après la Figure A.16, pour une température fixée entre 300°C et 500°C, une réponse des quatre gaz est observée (évidemment modulée en amplitude selon la nature du gaz et leur concentration). Il est cependant possible d'obtenir une sélectivité partielle en exploitant les courbes $G=f(T)$ en cyclant les capteurs en température. Mais ce type de procédure reste assez complexe et il est important de trouver de nouveaux systèmes permettant une amélioration de la sélectivité des capteurs.

A-V-2 Développement des capteurs en microtechnologie

Actuellement, les nombreux développements de la microtechnologie ont conduit le domaine des capteurs à utiliser les techniques de fabrication des puces en silicium. Ainsi les capteurs précédemment réalisés sur des substrats en alumine, sont de plus en plus réalisés de nos jours sur des substrats en silicium. Ces techniques permettent de produire des objets techniques de faibles dimensions. Comme il est possible de voir sur la Figure A.17c [69], sur une même puce de 2 mm² plusieurs capteurs peuvent travailler à des températures différentes ou être intégrés avec des éléments sensibles de nature différents. Ces systèmes multicapteurs permettent d'améliorer la sélectivité des capteurs, mais sont pour l'instant en cours de développement.

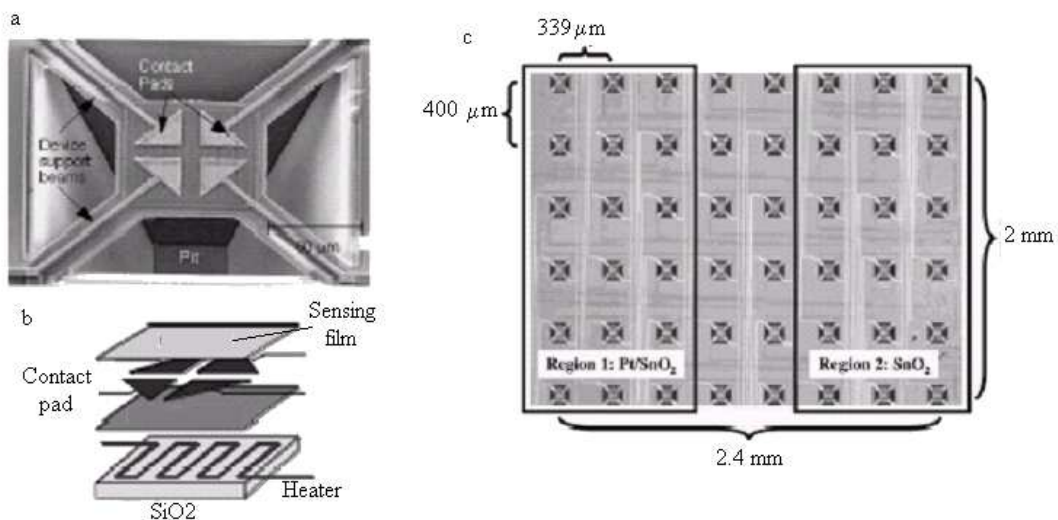


Figure A.17. a) Capteur sur support silicium avec membrane b) Schéma d'un capteur c) Système multicapteurs en silicium

A-V-3 Membrane filtrante

Pour améliorer la sélectivité des capteurs, une solution développée au laboratoire ces dernières années a été d'intégrer une couche poreuse catalytique [70] (Figure A.18). Cette couche métallique est déposée en couche épaisse directement sur l'élément sensible de dioxyde d'étain [71, 72]. Le monoxyde de carbone, par exemple, vient s'oxyder en dioxyde de carbone sur le film catalytique, or le capteur n'étant pas sensible au dioxyde de carbone, son signal électrique ne doit pas varier. Cependant ces systèmes sont difficiles à mettre en œuvre, car si la couche métallique est directement déposée sur l'élément sensible, des courts-circuits peuvent apparaître selon l'épaisseur de la couche métallique. Aussi une couche de silice isolante est ajoutée entre le dioxyde d'étain et la couche métallique, mais dans ce cas le système multicouche est difficile à maîtriser en particulier à cause de problèmes de diffusion d'éléments aux interfaces des différentes couches.

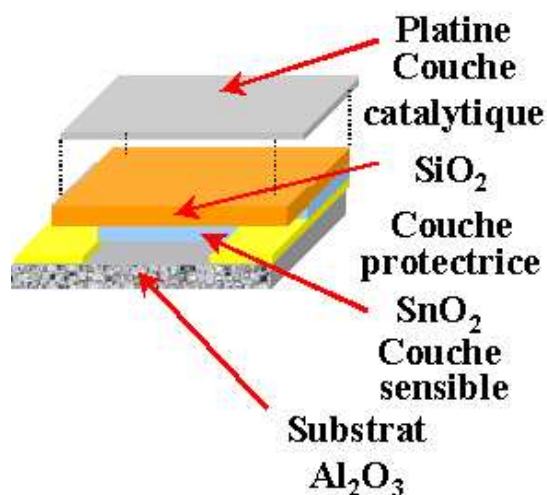


Figure A.18. Capteur et membrane pour améliorer la sélectivité

Avec l'arrivée des microréacteurs pour la catalyse hétérogène gaz/solide, une nouvelle solution pour améliorer la sélectivité des capteurs a pu être mise en place. Cette idée consiste à placer en amont du capteur, un microréacteur dans lequel aura lieu la réaction catalytique d'oxydation du monoxyde de carbone. De cette façon le capteur ne verra que le dioxyde de carbone auquel il n'est pas sensible. Le signal électrique du capteur ne variera donc qu'en fonction de la concentration d'autres gaz et de façon indépendante à la présence du CO. Cette idée sera mise en œuvre dans le chapitre D avec un mélange monoxyde de carbone, méthane dans l'air pour permettre la détection du CH₄ dans un mélange de CO/CH₄/air.

CONCLUSION

Actuellement de nombreux microréacteurs, miniréacteurs de formes différentes: canaux, tubes, wafer entier... sont conçus pour les applications en catalyse hétérogène. Ces microréacteurs sont en métal, en verre, en plastique, en céramique ou encore en silicium. Le choix du matériau utilisé pour graver le microsystème se fait en fonction de la température à laquelle a lieu la réaction. Ils intègrent des microchauffages ou sont le plus souvent chauffés par un bloc extérieur. L'alimentation en gaz des microsystèmes se fait soit avec un bloc extérieur par compression du microréacteur dans ce bloc, soit avec une connexion microfluidique qui ne résiste pas à des températures élevées ni aux attaques chimiques comme il sera montré dans le chapitre B. Enfin, leur catalyseur se présente sous forme de poudres, de film fin ou d'enduction du support puis d'imprégnation de la phase active.

Le Tableau A.7 résume les réactions présentées dans cette étude bibliographique dans les microréacteurs en verre, en métal et en silicium.

De nombreux laboratoires travaillent sur la production d'hydrogène, en particulier à partir de méthanol, mais très peu à partir d'hydrocarbures, comme le Tableau A.7 permet de le souligner. Seul le laboratoire de Besser a développé et mis en œuvre une réaction de déshydrogénation d'un hydrocarbure.

Exemples de réactions ou couplage de réaction dans les microréacteurs	Références
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$	[33]
C_2H_4 (éthylène) + $\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	[23]
$\text{CH}_3\text{-NH-CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-N=C=O}$	[5]
$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}, \text{NO}_2$	[25]
$\text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{COCl}_2$	[40]
Hydrogénation d'hydrocarbures	[41]
$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	[24]
Couplage réactions : $\text{NH}_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$	[59]
$\text{C}_4\text{H}_{10} + \frac{13}{2} \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	
Production d'hydrogène à partir du méthanol	[62, 73-77]
Déshydrogénation d'hydrocarbures	[64]

Tableau A.7. Résumé des microréacteurs présentés avec la réaction associée

Dans le microsystème développé par le CEA-LETI et présenté dans ce manuscrit, la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane sera mise en œuvre. Cette réaction endothermique ayant lieu entre 350°C et 400°C et étant très sensible aux variations de température va conduire à effectuer des développements technologiques importants pour adapter le microsystème à ces températures d'utilisation. Ainsi l'originalité de ce travail consiste à développer un microréacteur possédant ses propres résistances chauffantes déposées par la technique de sérigraphie, contenant un catalyseur issu de la microtechnologie ou déposé par enduction sur un support puis imprégné d'une phase active et enfin à développer une connectique haute température ce qui n'a encore jamais été réalisée.

Le microréacteur sera aussi utilisé en tant que filtre pour améliorer la sélectivité des capteurs. Ceci constitue une autre voie d'application des microréacteurs liés à un autre outil déjà existant comme les capteurs.

Bibliographie

1. W. Ehrfeld, V., Hessel, H. Löwe, *Microreactors*. Wiley-VCH ed. 2000. 288.
2. A. de Mello, R., Wootton, *But what is it good for? Applications of microreactor technology for the fine chemical industry*. Lab on a chip, 2002. **2**: p. 7N-13N.
3. H. Löwe, W., Ehrfeld, *State of the art in microreaction technology : concepts, manufacturing and applications*. Electrochimica Acta, 1999. **44**: p. 3679-3689.
4. K.F. Jensen, *Microreaction engineering- is small better?* Chemical Engineering Science, 2001. **56**: p. 293-303.
5. Entreprise Du Pont de Nemours, *Des microréacteurs perfectionnés rendent le traitement chimique plus sécuritaire et plus rapide*: <http://chemnews.cqmbriidgetsoft.com/art.cfm?S=199&language=f.com>.
6. P. Löb, H., Löwe, V. Hessel, *Fluorinations, chlorinations and bromations of organic compounds in microreactors*. Journal of Fluorine Chemistry, 2004. **125**: p. 1677-1694.
7. T.M.T. Janicke, H., Kestenbaum, U. Hagendorf, F. Schüchth, M. Fichtner, K. Schubert, *The controlled oxidation of hydrogen from an explosive mixture of gases using a microstructured reactor/heat exchanger and Pt/Al₂O₃ Catalyst*. Journal of Catalysis, 2000. **191**: p. 282-293.
8. G. Veser, *Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**: p. 1256-1273.
9. Degussa, *Elements*. Science Newsletter, 2003. **04**: p. 4-8.
10. Y. Liu, P., Cong, R.D. Doolen, S. Guan, V. Markov, L. Woo, S. Zeyss, U. Dingerdissen, *Discovery from combinatorial heterogeneous catalysis. A new class of catalyst for ethane oxidative dehydrogenation at low temperatures*. Applied Catalysis A: General 254, 2003: p. 59-66.
11. M. Richter, M., Langpape, S. Kolf, G. Grubert, R. Eckelt, J. Radnik, M. Schneider, M.-M. Pohl, R. Fricke, *Combinatorial preparation and high-throughput catalytic tests of multi-component deNO_x catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental 36, 2002: p. 261-277.
12. N.H. Menzler, M., Bram, H.P Bruchkremer, D. Stöver, *Development of a gastight sealing material for ceramic components*. Journal of the European Ceramic Society 23, 2003: p. 445-454.

13. M.R. Gongora-Rubio, M.B., Andrade Fontes, Z. Mendes da Rocha, E. Richter, L. Agnes. *LTCC Manifold for heavy metal detection system in biomedical and environmental fluids*. in *Eurosenors XVII*. 2003.
14. H. Möbius, W., Ehrfeld, V. Hessel, Th. Richter, *Sensor controlled processes in chemical microreactors*. The 8th International conference on Solid-state sensors and actuators and eurosenors IX, 1995(1, Papers No 1-231).
15. T.R. Dietrich, A., Freitag, R. Scholz, *Microreactors and microreaction systems for development and production*. Mstnews, 2002(3/02): p. 12-14.
16. E.V. Rebrov, M.H.J.M., de Croon, J.C. Schouten, *Design of a microstructured reactor with integrated heat exchanger for optimum performance of a highly exothermic reaction*. Catalysis Today, 2001. **69**: p. 183-192.
17. Keyur Shah, W.C., Shin and R. S. Besser, *A PDMS micro proton exchange membrane fuel cell by conventional and non-conventional microfabrication techniques*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004. **97**(2-3): p. 157-167.
18. S. le Gac, C., Rolando, *Les microsystèmes en chimie*. Actualité Chimique, 2002: p. 21-32.
19. T. Mc Creedy, *Fabrication techniques and materials commonly used for the production of microreactors and micro total analytical systems*. Trends in Analytical Chemistry, 2000. **19**(no6): p. 396-401.
20. W. Ehrfeld, C., Gätner, K. Golbig, V. Hessel, R. Konrad, H. Löwe, Th. Richter, Ch. Schulz, *Fabrication of components and systems for chemical and biological microreactors*. Proceedings IMRET 1, 1997.
21. G. Wiessmeier, D., Hönicke, *Microfabricated components for heterogeneously catalysed reactions*. Journal Micromech. Microeng, 1996. **6**: p. 285-289.
22. A.C. Gracias, A.N., Rios, *Experiments on silicon-to-silicon direct bonding*. Rev. Bras. Aplic. Vacuo, 2000. **19**: p. 19-22.
23. H. Kestenbaum, A., Lange de Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, Th. Richter. *Synthesis of ethylene oxide in a microreaction system*. in *IMRET 3*. 1999. Frankfurt.
24. S.K. Ajmera, C., Delattre, M.A. Schmidt K.F. Jensen, *Microfabricated cross-flow chemical reactor for catalyst testing*. Sensors and Actuators, 2002. **B 82**: p. 297-306.
25. R. Srinivasan, I.-M., Hsing, P.E. Berger, K.F. Jensen, S.L. Firebaugh, M.A. Schmidt, M.P. Harold, J.J. Lerou, J.F. Ryley, *Micromachined reactors for catalytic partial oxidation reactions*. AIChE Journal, 1997. **43**(11): p. 3059-3069.

26. A.I.K. Lao, T.M.H., Lee, I-Ming Hsing, N.Y. Ip, *Precise temperature control of microfluidic chamber for gas and liquid phase reactions*. Sensors and Actuators, 2000. **87**: p. 11-17.
27. P. Lalonde, S., Colin, R. Caen, *Mesure de débit de gaz dans les microsystèmes*. Mécanique et Industries, 2001. **2**: p. 355-362.
28. Y.S.S. Wan, J.L.H., Chau, A. Graviilidis, K.L. Yeung, *Design and fabrication of zeolite-based microreactors and membrane microseparators*. Microporous and Mesoporous Materials, 2001. **42**: p. 157-175.
29. X. Zhang, E., Sau Man Lai, R. Martin-Aranda, K. L. Yeung, *An investigation of Knoevenagel condensation reaction in microreactors using a new zeolite catalyst*. Applied Catalysis A: General 261, 2004: p. 190-118.
30. J.L.H. Chau, Y., S.S. Wan, A. Gavriilidis, K.L. Yeung, *Incorporating zeolites in microchemical systems*. Chemical Engineering Journal, 2002. **88**: p. 187-200.
31. M.A. Liauw, M., Baerns, R. Broucek, O.V. Buyewskaz, J.-M. Commenge, J.-P. Corriou, L. Falk, K. Gebauer, H.J. Hefter, O.-U. Langer, M. Matlosz, A. Renken, A. Rouge, R. Schenk, N. Steinfeldt, St. Walter. *Periodic operation in microchannel reactors*. in IMRET 3. 1999. Frankfurt.
32. X. Ouyang, R.S., Besser, *Microreactor-based parallel catalyst analysis system for Fisher-Tropsch synthesis*. Prepared for presentation at 2002 AIChE Spring Meeting Topical Conference, Gas to Liquids Session I, 2002.
33. P. Pantu, G.R., Gavalas, *A multiple microreactor system for parallel catalyst preparation and testing*. AIChE Journal, 2002. **48**(4): p. 815-819.
34. D. Cornet, *Catalyse hétérogène*. Technique de l'ingénieur. Vol. génie des procédés. 1992. 1-27.
35. S.K. Ajmera, C., Delattre, M.A. Schmidt K.F. Jensen, *Microfabricated differential reactor for heterogeneous gas phase catalyst testing*. Journal of Catalysis, 2002. **209**: p. 401-412.
36. V. Hessel, H., Löwe, F. Schönfeld, *Micromixers - a review on passive and active mixing principles*. Chemical Engineering Science, 2005. **60**: p. 2479-2501.
37. J.W. Ashmead, C.T., Blaisdell, M.H. Johnson, J.K. Nyquist, J.A. Perrotto, J.F. Ryley, *Integrated chemical processing apparatus and processes for the preparation thereof*, in EP 0688 242 B1. 19.03.2003: E.I. Du Pont de Nemours Co.
38. I-M. Hsing, R., Srinivasan, M.P. Harold, K.F. Jensen, M.A. Schmidt. *Finite element simulation strategies for microfluidic devices with chemical reactions*. in IEEE, transducers '97. 1997.

39. D.J. Quiram, I.-M., Hsing, A.J. FRanz, K.F. Jensen, *Design issues for membrane-based, gas phase microchemical systems*. Chemical Engineering Journal, 2000. **55**: p. 3065-3075.
40. S.K. Ajmera, M.W., Losey, K.F. Jensen, *Microfabricated packed-bed reactor for phosgene synthesis*. AIChE Journal, 2001. **47**(7): p. 1639-1647.
41. M.W. Losey, M.A., Schmidt, K.F. Jensen, *Microfabricated multiphase packed-bed reactors: Characterization of mass transfer and reactions*. Ind. Eng.Chem.Res., 2001. **40**: p. 2555-2562.
42. Sameer K. Ajmera, *Microchemical systems for kinetic studies of catalytic processes*, in *Department of Chemical Engineering*. 2002, Massachusetts Institute of Technology: Boston. p. 274.
43. AFH2, *Mémento de l'hydrogène*. web, 2003. www.afh2.org/index.php?pages=sites.
44. <http://www.annso.freesurf.fr/H2.html>, *L'hydrogène carburant du futur?* 2004.
45. P. Grumberg, E., Jullien, *Le pétrole et après? Comment l'hydrogène pourrait sauver le monde*, in *Science et vie*. 2003. p. 32-49.
46. L. Zhou, *Progress and problems in hydrogen storage methods*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005. **9**: p. 395-408.
47. V. Ananthachar, J.J., Duffy, *Efficiencies of hydrogen storage systems onboard fuel cell vehicles*. Solar Energy, 2005. **43**: p. 687-694.
48. F.L. Darkrim, P., Malbrunot, G.P. Tartaglia, *Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2002. **27**: p. 193-202.
49. G.W.H. Scherer, E., Newson, *Analysis of the seasonal energy storage of hydrogen in liquid organic hybrides*. International Journal of Hydrogen Energy, 1998. **23**(1): p. 19-25.
50. G. Bélanger, *Hydrure liquide pour le stockage de l'hydrogène*, in *CA1146725*. 1983: Hydro Québec.
51. N. Kariya, A., Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto, M. Ichikawa, *Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts*. Applied Catalysis A: General 247, 2003: p. 247-259.
52. J. Chaouki, A., Touzani, D. Klvana, J.P. Bournonville, G. Bélanger, *Déshydrogénation du méthylcyclohexane sur le catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃*. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1988. **43**(6): p. 873-881.

53. J.K. Ali, A., Baiker, *Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene in a pilot-scale membrane reactor*. Applied Catalysis A: General 155, 1997: p. 41-57.
54. L.I. Ali, A.-G., A. Ali, S.M. Aboul-Fotouh, A. K. Aboul-Gheit, *Dehydrogenation of cyclohexane on catalysts containing noble metals and their combinations with platinum on alumina support*. Applied Catalysis A: general 177, 1999: p. 99-110.
55. S. Tschudin, T., Shido, R. Prins and A. Wokaun,, *Characterisation of catalysts used in wall reactors for the catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane*. Journal of Catalysis 181, 1999: p. 113-123.
56. J.H. Sinfelt, *The turnover frequency of methylcyclohexane dehydrogenation to toluene on a Pt reforming catalyst*. Journal Molecular Catalysis A: Chemical 163, 2000: p. 123-128.
57. G. Maria, A., Marin, C. Wyss, S. Muller, E. Newson, *Modelling and scaleup of the kinetics with deactivation of methylcyclohexane dehydrogenation for hydrogen energy storage*. Chemical Engineering Science, 1996. **51**(11): p. 2891-2896.
58. D. Klvana, A., Touzani, J. Chaouki, G. Béranger, *Dehydrogenation of methylcyclohexane in a reactor coupled to a hydrogen engine*. International Journal of Hydrogen energy, 1991. **16**(1): p. 55-60.
59. L.R. Arana, S.B., Schaevitz, A.J. Franz, K.F. Jensen, M.A. Schmidt, *A microfabricated suspended-tube chemical reactor for thermally efficient fuel processing*. Journal of Microelectromechanical Systems, 2003. **12**(5): p. 1-13.
60. L.R. Arana, C.D., Baertsch, R.C. Schmidt, M.A. Schmidt, K.F. Jensen,. *Combustion-assisted hydrogen production in a high temperature chemical reactor/ heat exchanger for portable fuel cell applications*. in *The 12th International Conference on Solid State Sensors*. 2003. Boston.
61. L.R. Arana, S.B., Schaevitz, A.J. Franz, K.F. Jensen, M.A. Schmidt, *A microfabricated suspended-tube chemical reactor for fuel processing*. IEEE, 2002: p. 232-235.
62. A.V. Pattekar, M., V. Kothare, *A radial microfluidic fuel processor*. Journal of Power Sources, 2005: p. Article in press.
63. T.Cui, A., Zheng, F. Jones, A. Reppond, *Fabrication of microreactors for dehydrogenation of cyclohexane to benzene*. Sensors and Actuators B, 2000. **71**: p. 228-231.
64. R.S. Besser, X., Ouyang, H. Surangalika, *Hydrocarbon hydrogenation and dehydrogenation reactions in microfabricated catalytic reactors*. Chemical Engineering Science, 2003. **58**: p. 19-26.

65. H. Surangelikar, X., Ouyang R.S. Besser, *Experimental study of hydrocarbon hydrogenation and dehydrogenation reactions in silicon microfabricated reactors of two different geometries*. Chemical Engineering Journal, 2003. **93**: p. 217-224.
66. F. Jones, R., Besser, D. Qing, J. Fang, B. Elmore, T. Cui, *Experimental system for the study of gas-solid heterogeneous catalysis in microreactors*. Proceeding SPIE 2000 Microelectronic Manufacturing, 2000. **4177**: p. 124-131.
67. C. Pijolat, B., Rivière, M. Kamionka, J.P. Viricelle, P. Breuil, *Tin oxide gas sensor as a tool for atmospheric pollution monitoring: Problems and possibilities for improvements*. Journal of Materials Science 38, 2003: p. 1-14.
68. B. Rivière, J.-P., Viricelle, C. Pijolat, *Development of tin oxide material by screen-printing technology for micro-machined sensors*. Sensors and Actuators, 2003. **B 93**: p. 531-537.
69. S. Semancik, R.E., Cavicchi, M.C. Wheeler, J.E. Tiffany, G.E. Poirier, R.M. Walton, J.S. Suehle, B. Panchaoakesan, D.L. De Voe, *Microhotplate platforms for chemical sensor research*. Sensors and Actuators B 77, 2001: p. 579-591.
70. G. Tournier, C., Pijolat, *Selective filter for SnO₂-based gas sensor: application to hydrogen trace detection*. Sensors and Actuators B 106, 2005: p. 553-562.
71. P. Montméat, C., Pijolat, B. Rivière, G. Tournier, J.P. Viricelle, *Effect of platinum membrane on the sensing properties of materials based on thin and thick tin dioxide films*. Materials Science and Engineering C 21, 2002: p. 113-123.
72. P. Montméat, C., Pijolat, G. Tournier, J.P. Viricelle, *The influence of a platinum membrane on the sensing properties of a tin dioxide thin film*. Sensors and Actuators B 84, 2002: p. 148-159.
73. A.V. Pattekar, M., V. Kothare, *A microreactor for hydrogen production in micro fuel cell applications*. Journal of Microelectromechanical Systems, 2004. **13**(1): p. 7-17.
74. P. Pfeifer, M., Fichtner, K. Schubert, M.A. Liauw, G. Ernig, *Microstructured catalysts for methanol-steam reforming*. IMRET 3, 1999: p. 372-382.
75. A.L.Y. Tonkovich, S.P., Fitzgerald, J.L. Zilka, M.J. Lamont, Y. Wang, D.P. VanderWiel, R.S. Wegeng, *Microchannel chemical reactors for fuel processing applications II. Compact fuel vaporization*. IMRET 3, 1999: p. 364-371.
76. Y. Men, H., Gnaser, R. Zapf, V. Hessel, C. Ziegler, G. Kolb, *Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂/g-Al₂O₃ catalysts in a microchannel reactor*. Applied Catalysis A: General 277, 2004: p. 83-90.

77. J. Bravo, A., Karim, T. Conant, G.P. Lopez, A. Datye, *Wall coating of a CuO/ZnO/Al₂O₃ methanol steam reforming catalysts for micro-channel reformers*. Chemical Engineering Journal, 2004. **101**: p. 113-121.

CHAPITRE B

Du Microsystème au Microréacteur

B- Du microsystème au microréacteur

L'objectif de ce travail est tout d'abord de réaliser une étude préliminaire sur un microréacteur en silicium existant et préalablement conçu pour la biologie, puis de développer un microréacteur pour la catalyse hétérogène gaz/solide. Cette étude va permettre d'assurer une conception optimale d'un nouveau microréacteur pour la catalyse, de sa connectique et de son environnement.

Les deux différences majeures entre les domaines de la biologie et de la catalyse sont :

- la température de travail

Biologie	< 100°C
Catalyse hétérogène	Jusqu'à 800°C

- le catalyseur

Il faudra donc développer des éléments chauffants puis adapter la connexion du microréacteur à ces températures élevées par rapport à la biologie et insérer un catalyseur.

Pour relever ces défis, la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane, réaction fortement endothermique a été choisie comme réaction test. Elle a lieu entre 350°C et 400°C. Cette température de réaction doit être parfaitement contrôlée sous peine d'induire des réactions parasites qui peuvent conduire à la désactivation rapide du catalyseur si la température est supérieure à 400°C. Si la température est inférieure à 350°C, la réaction est équilibrée. La réaction a donc lieu à la fois dans le sens de la déshydrogénation du méthylcyclohexane et de l'hydrogénation du toluène.

Outre les développements technologiques qu'elle va induire au niveau du microsystème, cette réaction a un attrait indéniable pour le stockage de l'hydrogène.

Ce chapitre se divisera donc en trois parties :

- La première partie présentera le microsystème fourni par le CEA-LETI, les premières corrélations avec la catalyse, en particulier l'intérêt d'avoir un grand rapport surface sur volume, son procédé de fabrication et la fermeture de cette puce en silicium par scellement anodique.
- La deuxième partie portera plus spécifiquement sur le développement du microchauffage adapté à la forme des microréacteurs et les observations à la caméra infrarouge de la répartition de température sur un substrat silicium non microstructuré puis microstructuré.

- La dernière partie traitera de la connectique, un des points les plus délicats dans le domaine des microréacteurs:
 - avec en premier lieu, l'adaptation de la connectique appelée « basse température », élaborée pour des applications en biologie, aux températures exigées par la réaction
 - puis le développement d'une connectique « haute température » plus adaptée à la catalyse.
 - et enfin la connectique au reste du système sera aussi présentée dans ce chapitre.

B-I Description du Microréacteur

B-I-1 Microsystème pour la catalyse enzymatique supportée du CEA-LETI

B-I-1-a) Description détaillée

Ce module permet de réaliser un microréacteur ayant en premier lieu une fonction enzymatique. En utilisant les outils et les techniques de fabrication de la microélectronique, le microréacteur a été conçu pour présenter un rapport surface sur volume le plus important possible.

Il comporte trois zones distinctes :

- l'entrée du réacteur qui permet d'imposer une vitesse d'écoulement constante à travers tout le réseau de canaux avant d'entrer dans le réacteur principal. Le réseau de canaux interconnectés favorise également une distribution homogène du fluide afin de l'étaler sur la largeur complète du réacteur principal.
- le réacteur présente des plots permettant d'atteindre un rapport surface sur volume le plus important possible. L'augmentation de surface est apportée par la présence de ces plots dont la géométrie peut varier de même que leur taille et leur espacement. La longueur du réacteur sera également variable afin de pouvoir optimiser le rendement du réacteur pour un encombrement minimal.
- la sortie du réacteur est de forme identique à l'entrée et permet de rassembler les produits de réaction

La Figure B.1 présente le microréacteur constitué des trois zones précédemment citées.

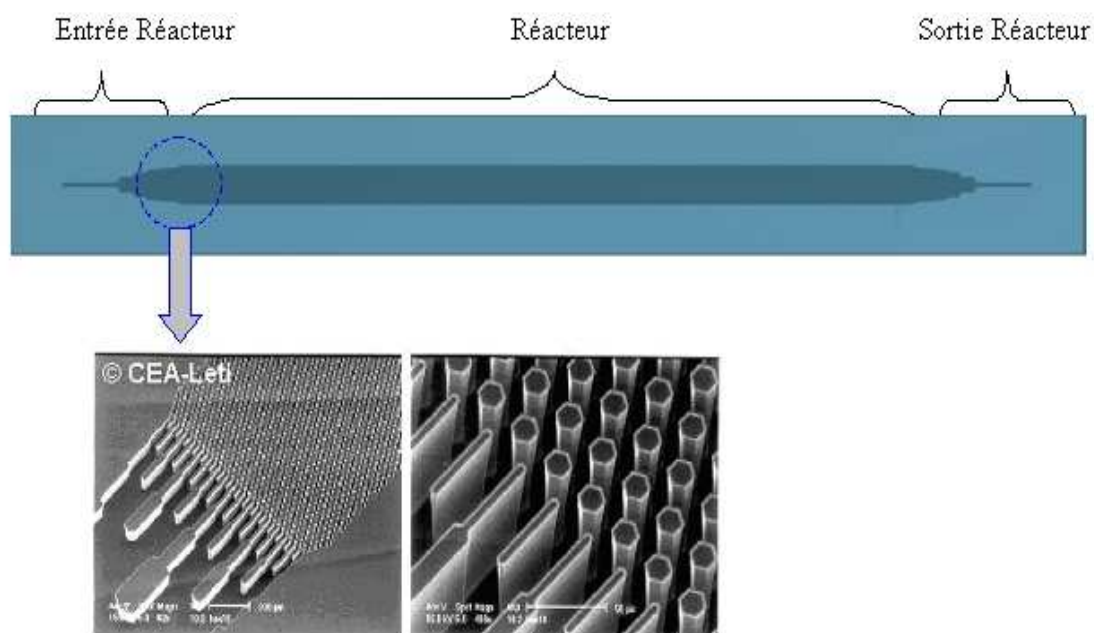


Figure B.1. Microsystème enzymatique du CEA-LETI à grand surface sur volume

Les spécifications au niveau dimensionnel de ce microsystème sont reportées dans le Tableau B.1.

	Microsystème enzymatique
Diamètre entrée/sortie canal	100 µm
Profondeur canal	100 µm
Evaporateur intégré	Non
Zone de réaction en ligne	20 mm ou 10 mm ou 5 mm
Intérieur canal	Plots

Tableau B.1 Description du microsystème enzymatique

B-I-1-b) Utilisation de ce microsystème en catalyse

L'intérêt des plots est double aussi bien pour la catalyse enzymatique qu'hétérogène car ils permettent (Tableau B.2):

- d'augmenter la surface de catalyseur
- mais aussi d'augmenter le rapport surface sur volume qui va mener à des équilibres thermique et massique presque instantanés

Microsystème enzymatique L = 20 mm					
S avec plot	mm ²	272	S/V avec plot	mm ² /mm ³	246
S sans plot	mm ²	32	S/V sans plot	mm ² /mm ³	22
S avec plot/S sans plot		8.5	$\frac{S/V_{avecplot}}{S/V_{sansplot}}$		10,8

Tableau B.2. Augmentation de la surface et du rapport S/V avec une microstructuration plot

L'intérêt des plots pour augmenter la surface a déjà été démontré par l'équipe de Jensen du MIT [1]. Ce microréacteur est plus particulièrement conçu pour les réactions en phase liquide. Ces plots ont un diamètre de 50 µm. Un calcul a montré que la surface obtenue avec les piliers conçus par l'équipe de Jensen était inférieure à celle proposée par le CEA-LETI avec des plots de 5 µm de diamètre :

$$S_{\text{pilier de } 50\mu\text{m}} = 28 \text{ mm}^2/\text{mm}^3 < S_{\text{pilier de } 5\mu\text{m}} = 254 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$$

Le microréacteur du CEA-LETI devrait être plus efficace au niveau des transferts thermiques et massiques que celui développer par l'équipe de Jensen.

B-I-2 Procédés de fabrication

Les microréacteurs aussi bien enzymatique que catalytique (chapitre D) ont été fabriqués au CEA-LETI dans leur salle blanche. Cette salle blanche s'étend sur une surface de 8500 m² pour l'équipement caractéristique des wafer de 150 mm de diamètre et une extension de 1500 m² a été mise en place pour les wafer de 300 mm. Cette salle blanche est de classe 100 ce qui signifie que dans l'air, moins de 100 particules de diamètre inférieur à 0,5 µm par pied cube d'air sont présentes. Le parc d'équipements représente un chiffre de 200 millions d'euros.

B-I-2-a) Etapes de fabrication du microréacteur du CEA-LETI

Un seul masque est utilisé pour fabriquer ces microréacteurs (Figure B.2). Il sert à la fois à graver la zone de réaction et les entrées et sorties des microréacteurs.

Plusieurs versions du réacteur précédemment décrit seront intégrés sur un même wafer. Les différences entre les dispositifs porteront sur la géométrie (Figure B.3) des plots permettant d'augmenter le rapport surface sur volume et également sur la longueur du réacteur. L'entrée du réacteur sera uniquement modifiée en fonction de la taille des plots.

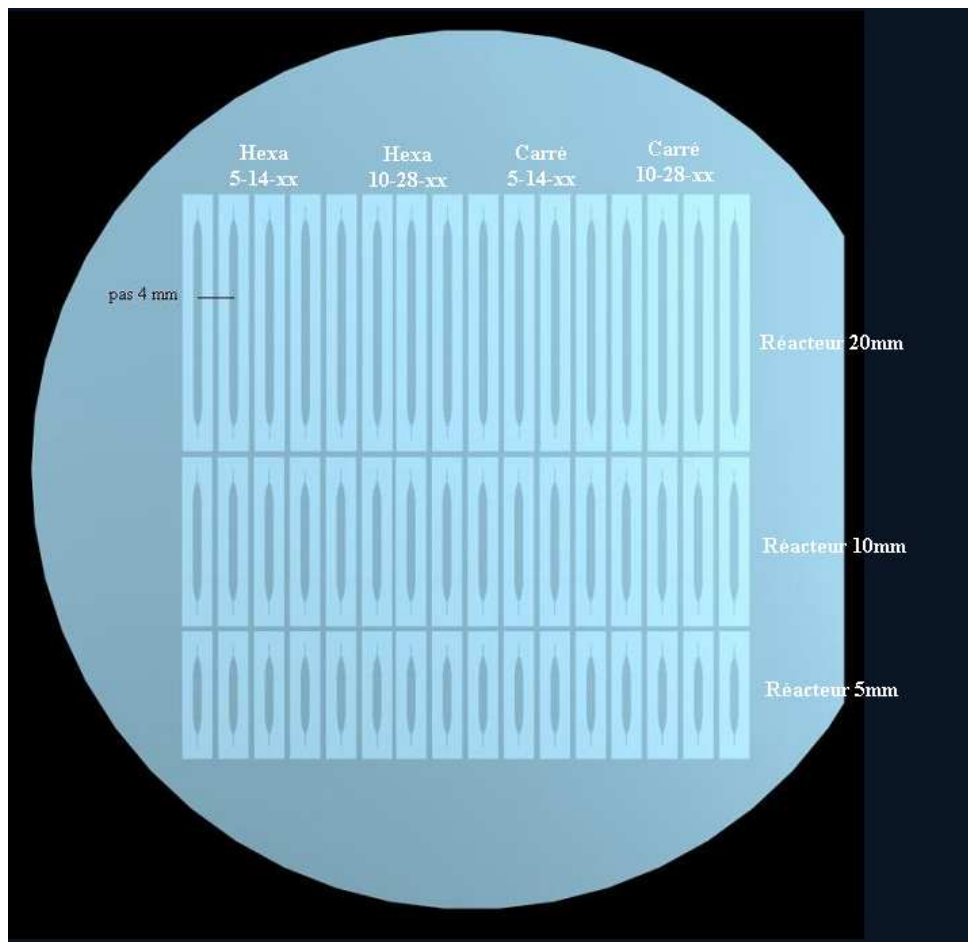


Figure B.2. Wafer silicium de 10 cm de diamètre et de 525 μm d'épaisseur

La section d'un plot pourra être soit hexagonale soit carrée et s'inscrira dans un cercle de diamètre variable. Dans le cas présenté sur la Figure B.3, le diamètre des plots est de 10 μm .

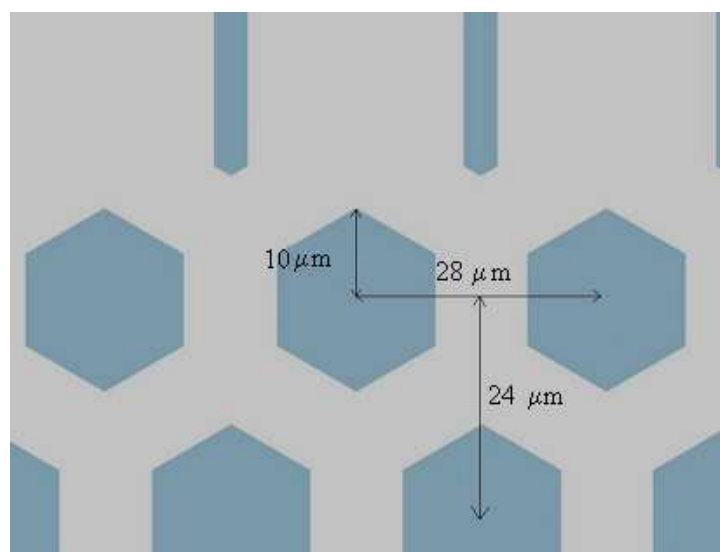
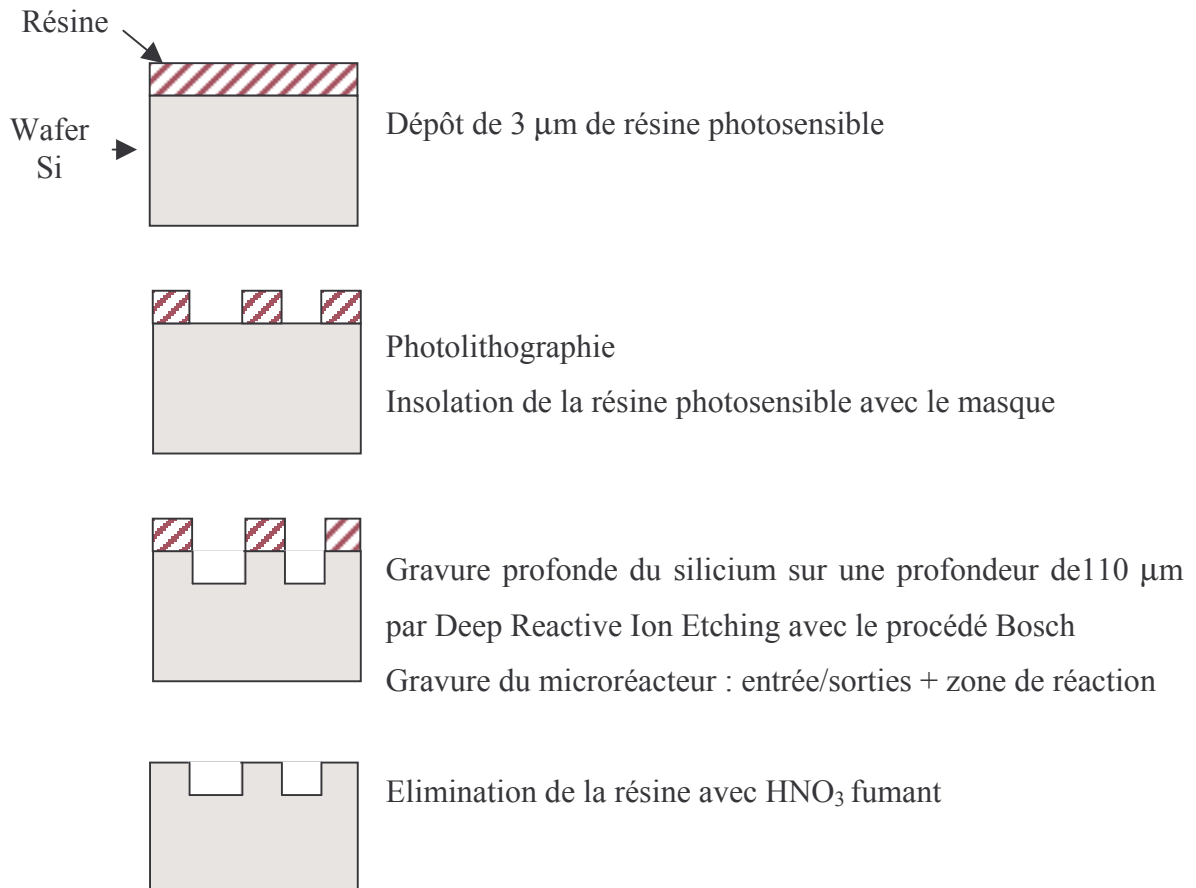


Figure B.3. Agrandissement du microsystème enzymatique

Au cours de ce travail sur les microréacteurs pour la catalyse, l'influence de la géométrie des plots ne sera pas étudiée.

Les schémas suivants décrivent les différentes étapes de gravure ICP (Inductively Coupled Plasma - machine de gravure STS) du wafer qui vont permettre d'obtenir le microréacteur:



Gravure humide BOE (buffered oxide etch) 2'30 pour nettoyer le flanc de gravure

Nettoyage :

- Eau régale (1 volume de HNO_3 à 70% + 2 volumes de HCl 37%) 10 min à 40°C
- Caro (1 volume de H_2O_2 à 30% + 3 volumes de H_2SO_4 96%) 10 min à 140°C
- Caro (1 volume de H_2O_2 à 30% + 2 volumes de H_2SO_4 96%) 10 min à 140°C
- Oxydation/désoxydation par HF



Finalement le microréacteur est oxydé par voie humide (voir Chapitre C)

B-I-2-b) Description générale du procédé de gravure DRIE

La technique de DRIE (deep reactive ion etching) [2,7] est une technique de gravure profonde par voie sèche qui a été développée pour réaliser des microstructures à grand facteur d'aspect. Le wafer de silicium est préalablement recouvert d'un masque de résine photosensible et/ou de silice puis il est gravé. La gravure des microréacteurs de cette étude fait appel au procédé Bosch (Figure B.4), procédé ambiant cyclique : cycle gravure/passivation [3]. Il utilise alternativement un plasma de gaz réactifs SF₆ pour graver le silicium et un plasma de C₄F₈ qui recouvre les surfaces de polymères. Ce plasma de gaz SF₆ chimiquement réactif avec le silicium est formé en dissociant des molécules relativement stables. Les espèces réactives sont amenées en contact avec le silicium et les produits de réactions volatiles sont évacués (Figure B.5). Une tension radiofréquence imposée au gaz introduit dans un réacteur le dissocie grâce à l'impact d'électrons en espèces positives, négatives, en radicaux actifs ainsi qu'en électrons et en composés neutres. Un couplage capacitif entre le plasma et l'électrode support de l'échantillon provoque une polarisation négative de cette dernière en raison de la mobilité des électrons, supérieure à celle des ions. Les ions positifs du plasma, accélérés par cette tension négative bombardent la surface à graver. Les espèces neutres ne viennent au contact du silicium que par diffusion. Les radicaux actifs s'adsorbent à la surface du matériau et réagissent. Le composé SF₆ va permettre l'attaque du silicium selon la réaction chimique suivante [4] :



Les composés SF₄^{*} attaquent le silicium et créent le composé très volatil SiF₄ ou ses précurseurs SiF_x (x < 4). Le bombardement ionique directionnel permet une bonne anisotropie de l'attaque, cependant insuffisante pour obtenir des flancs de gravure verticaux. La verticalité est très nettement améliorée par l'introduction d'oxygène dans le plasma : il permet la création d'une couche de passivation Si_xO_yF_z sur les surfaces attaquées. Une autre réaction avec C₄F₈ crée un film de protection fluoro-carboné. En fond de gravure, le bombardement ionique est suffisamment intense pour détruire ces couches, ce qui permet la poursuite de l'attaque. Ces phénomènes aboutissent au profil décrit Figure B.4. Enfin, les espèces désorbées diffusent de la surface du silicium dans le plasma et sont évacuées afin d'éviter de les voir se redéposer.

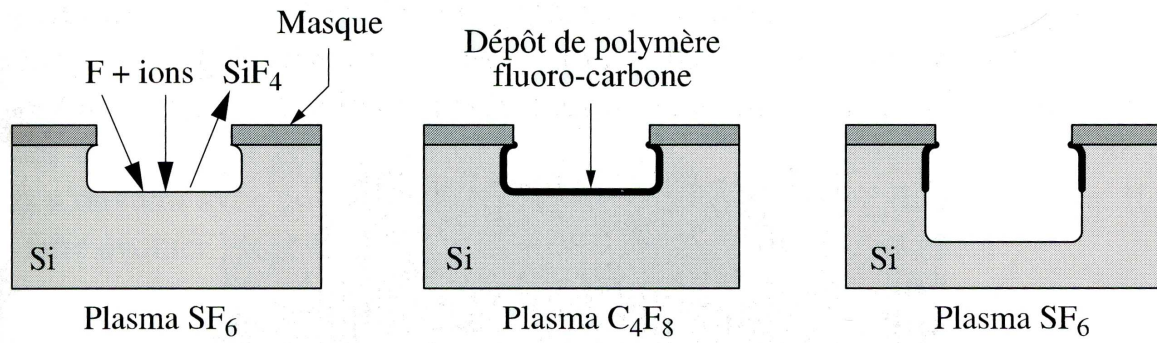


Figure B.4. Principe du procédé ambiant pulsé (procédé Bosch)

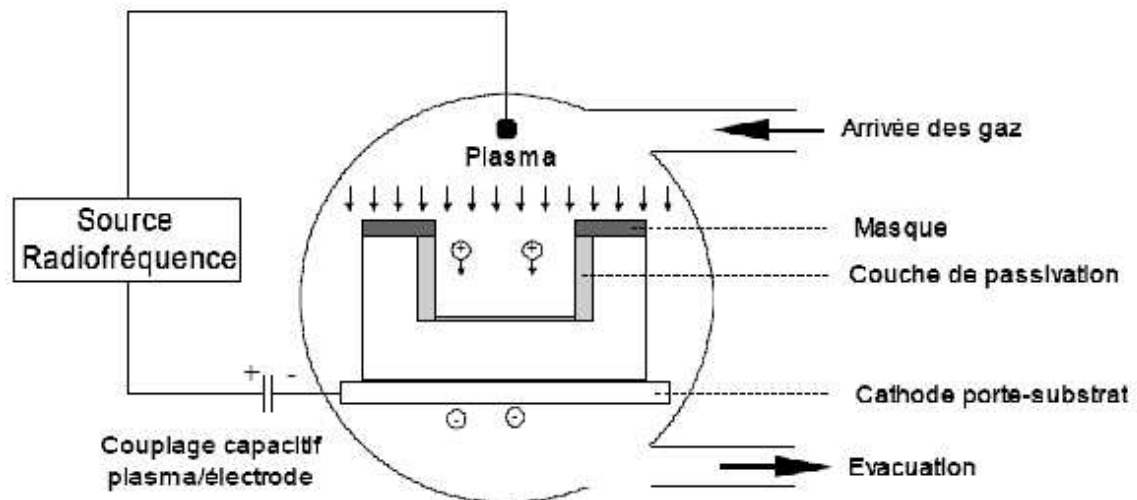


Figure B.5. Schéma de principe de RIE

Ces deux étapes de gravure et de protection sont répétées jusqu'à obtenir le motif et la profondeur souhaités.

Le caractère alterné du procédé Bosch génère des marches sur les flancs du silicium qui correspondent à chaque étape de la gravure (Figure B.6). Il est possible de diminuer cet effet en jouant par exemple, sur les temps de cycle des plasmas.

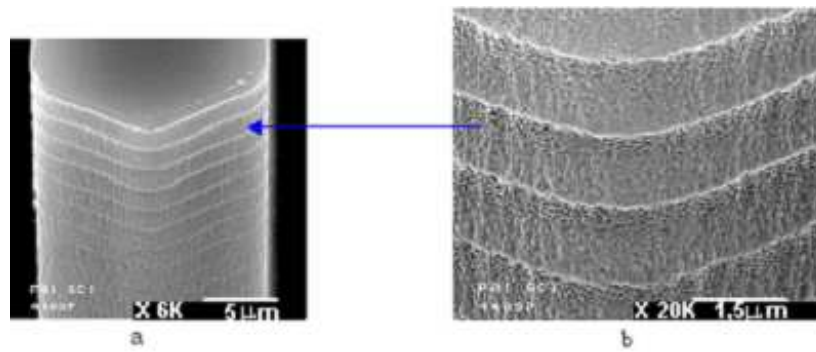


Figure B.6. Observations de marches (ondulations) sur un plot en silicium provenant du caractère alterné du procédé Bosch (MEB)

Avec la machine STS-ICP présente au CEA-LETI, le temps théorique de gravure du silicium est de 3 à 4 µm/min, mais cette valeur dépend de la surface à graver. Ainsi pour les zones d'entrée et de sortie du microréacteur catalytique qui sera présenté dans le Chapitre D, 48 min ont été nécessaires pour graver 230 µm de profondeur ce qui donne une vitesse de gravure de 4.8 µm/min et représente 144 cycles. La zone de réaction plus large a été gravée pendant 35 min pour avoir une profondeur de 100 µm soit une vitesse de 2.9 µm/min et 105 cycles. Pour réaliser un wafer complet de microréacteurs, il faut compter 18 étapes. Or il est possible dans la salle blanche du CEA-LETI d'effectuer 0.5 étape par jour, il faut donc 36 jours soit plus de 7 semaines à 5 jours de travail pour réaliser un wafer complet.

B-I-2-c) Scellement anodique

Le principe du scellement est simple [4-6] : deux échantillons, l'un de Pyrex, verre borosilicate, l'autre de silicium sont mis en contact intime après avoir effectué un traitement de surface, type caro (B-I-2-a). Le silicium est relié à l'anode d'un circuit électrique dont la cathode est appliquée au Pyrex. Le Pyrex est riche en ions sodium Na^+ , mobiles à haute température (quelques centaines de degrés centigrades). A l'application d'une tension de polarisation, ils migrent vers la cathode où ils sont neutralisés, laissant une zone négativement polarisée à l'interface avec le silicium (Figure B.7). La force électrostatique résultante permet une mise en contact intime entre le Pyrex et le silicium. Il apparaît alors un phénomène d'oxydation liant le silicium au Pyrex grâce à des liaisons chimiques type -OH et Si-O [5]. Après l'oxydation, le scellement est définitif.

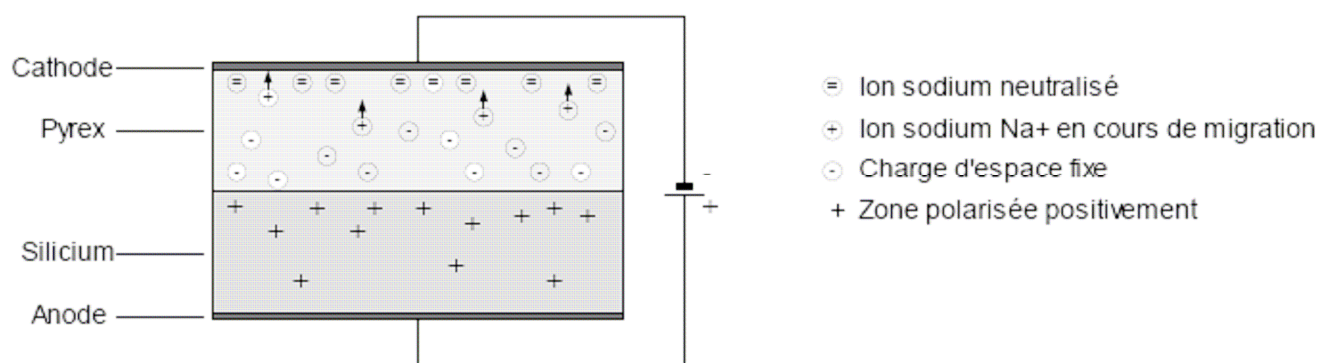


Figure B.7. Scellement anodique

La réussite du scellement dépend de la réunion de plusieurs conditions :

- les propriétés de dilatation thermique du Pyrex (de type Corning ou Schott) et du silicium doivent être équivalentes (Tableau B.3). Un trop grand différentiel induirait des contraintes mécaniques rédhibitoires lors du refroidissement.
- les surfaces en contact doivent être propres et lisses.
- le choix des paramètres de scellement est lui aussi primordial. Les paramètres en jeu sont les valeurs de la tension de polarisation, de la température de chauffage et de la pression de maintien.

Propriété	Pyrex	Silicium
Densité à 20°C g/cm^3	2,23	2,33
Coefficient de dilatation thermique $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 0-300°C	3	2,6
Température de contrainte °C	510	
Température de recuit °C	560	
Point de ramollissement °C	821	
Point de fusion °C		1410
Point d'ébullition °C		2355

Tableau B.3. Propriétés du Pyrex et du silicium

En pratique et au CEA-LETI, le substrat en pyrex est aligné manuellement avec le wafer en silicium. Le substrat Pyrex est ensuite pressé par un ressort taré sur le wafer de silicium préalablement gravé par DRIE, le tout reposant sur une plaque chauffante reliée à la masse. A une température de 350°C, une tension de 1000 V est appliquée sur la face supérieure du

Pyrex (Figure B.8). Les franges d'interférence dues à l'air emprisonné entre le Pyrex et le silicium disparaissent. Ce phénomène prouve que l'air a été chassé et indique la réussite du scellement. La tension est appliquée 15 minutes, scellant définitivement les deux éléments [2, 7]

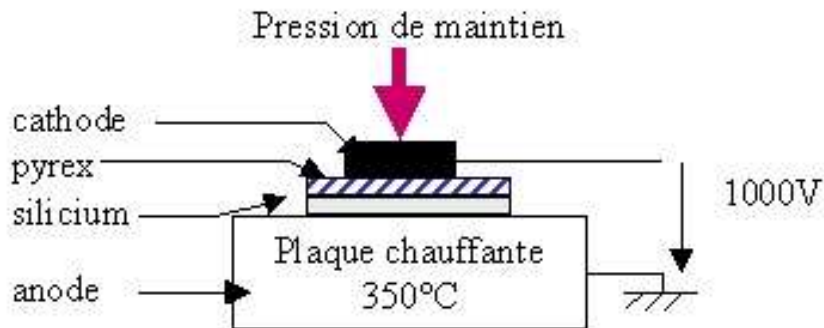


Figure B.8. Schéma de principe du scellement anodique

Le système ainsi obtenu, wafer de silicium gravé et scellé hermétiquement avec un capot en pyrex, est découpé à l'aide d'une scie diamantée afin de pouvoir utiliser chaque microsystème séparément.

B-II Éléments chauffants

Actuellement très peu de microréacteurs ou miniréacteurs utilisent des éléments chauffants directement intégrés et les laboratoires, pour la plupart, s'en tiennent à un système de chauffage indépendant placé sous le microréacteur.

Dans la littérature, les éléments chauffants intégrés et développés pour les microréacteurs sont fabriqués par des techniques courantes de la microélectronique : dépôt métallique par pulvérisation cathodique ou par évaporation, puis une gravure du métal ou microstructuration par lift off. Ces méthodes permettent de déposer des films fins de platine, de quelques nanomètres à 1 μm . La résistance électrique de la couche de platine varie fortement et linéairement avec la température. En conséquence, ce matériau est le plus souvent utilisé comme résistance chauffante et capteur de température.

Le platine est de plus apprécié :

- pour son inertie chimique et cela même à haute température,
- pour son point de fusion à 1770°C, largement supérieure aux températures utilisées pour les réactions catalytiques dans les microréacteurs
- pour sa facilité à être déposé.

Mais comme d'autres métaux nobles (exemple : or), le platine n'adhère pas directement sur les surfaces de silice ou de nitrure de silicium puisqu'il est difficile de créer des liaisons chimiques avec ces couches [8]. Un métal plus réactif doit donc être déposé comme couche d'accroche. Le plus souvent le titane et le tantale sont utilisés pour les résistances en platine car ils favorisent cette adhérence.

Cette couche supplémentaire doit être choisie avec précaution pour son épaisseur et sa nature. En effet le titane diffuse dans le platine dès 400°C [8, 9]; par conséquent, la résistance de platine n'adhère plus correctement et la conductivité de la couche de platine diminue. Dans le cas d'un dépôt de film fin de platine, le tantale semble le plus approprié pour des températures supérieures à 800°C car il ne forme pas d'eutectique avec le platine et cette couche d'accroche a une espérance de vie plus grande qu'avec du titane.

Par ailleurs plus l'épaisseur de cette couche d'accroche est importante, plus la dégradation de la résistance est accélérée et donc une couche de 10 nm semble suffisante. Par contre plus l'épaisseur de la résistance est grande, plus la dégradation de cette résistance est retardée [10].

La sérigraphie est un autre moyen de déposer des résistances chauffantes. Cette technique permet d'obtenir des films épais d'environ 20 µm pour un seul dépôt. Les éléments chauffants ainsi déposés sont donc moins résistants électriquement. Même s'ils évoluent légèrement dans le temps, ceci n'affecte pas trop leur valeur de résistance et leur accrochage sur des supports en alumine [11].

Le dépôt par la méthode de sérigraphie à plusieurs avantages :

- facilité de mise en œuvre
- universalité de la technique car il est possible de déposer
 - sur plusieurs types de supports : alumine, silicium, métal...
 - avec différents matériaux : métal, isolant, semi-conducteur...
- le coût de production : technologie de grande production, cette technique devient rentable pour les demandes de grand volume. Les investissements de base sont la machine à sérigraphier, une étuve et un four. Les produits intermédiaires et les consommables sont vendus en grande quantité et à bas coût.

Ce système peut donc être adapté et intégré dans un procédé industriel déjà existant.

Par ailleurs, la technique de sérigraphie a été développée durant les travaux de thèse de Béatrice Rivière au sein du laboratoire MICC [12]. Il a par conséquent été décidé d'utiliser cette technique pour la réalisation des éléments chauffants du microréacteur.

Dans cette partie, le principe de dépôt sérigraphie va être présenté puis la conception et la fabrication des éléments chauffants. Ces éléments chauffants directement déposés par sérigraphie sur le silicium contrairement aux films minces seront ensuite caractérisés.

B-II-1 Principe du dépôt sérigraphie

La sérigraphie utilise un écran, une toile tissée en acier ou nylon, sur lequel a été imprimé un motif. Cette toile est enduite d'une émulsion polymère. Le passage de la raclette, induisant une contrainte de cisaillement élevée, transfère l'encre sur le substrat à travers les mailles du tamis (Figure B.9) [13].

Les travaux de dépôt des éléments chauffants et des électrodes ont été réalisés sur un appareil de sérigraphie de la société Aurel Model C890. Cet appareil possède une impression automatique des dépôts, et un réglage manuel du positionnement des substrats.

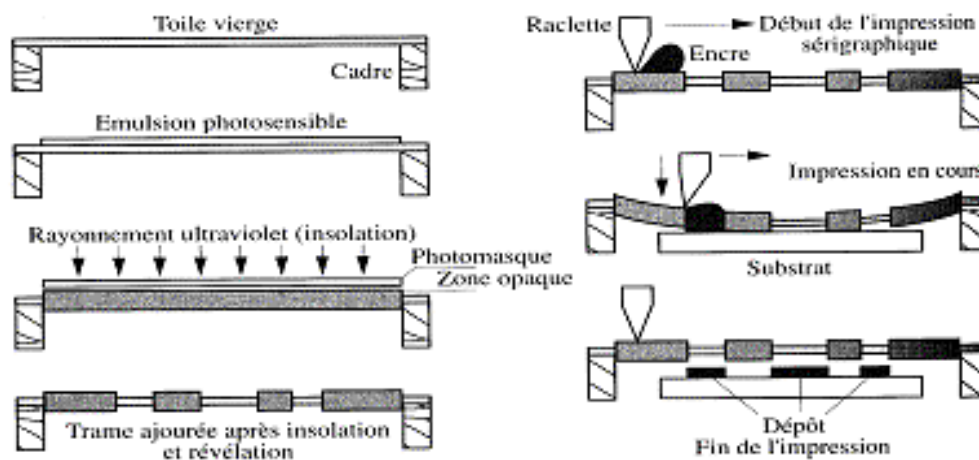


Figure B.9 La technique de sérigraphie [13]

L'encre est un mélange [14]:

- de matériau actif sous forme d'une fraction solide
dans le cas des éléments chauffants : le platine est utilisé pour la résistance chauffante tandis que l'or sert pour les pistes de connexion
- d'un véhicule organique qui règle la rhéologie et apporte des propriétés de mouillabilité entre l'encre et le substrat.

- d'un liant minéral ou liant vitreux (matériau d'adhésion) qui est souvent un verre fusible à basse température (600 à 900°C) et permet l'adhérence du matériau actif sur le support et cela dès la température ambiante.

Cette pâte combine donc :

- des liants qui assurent la cohésion en cru du dépôt et qui sont éliminés à 250°C - 450°C lors du recuit,
- des solvants, choisis avec une température d'évaporation la plus basse possible ($\cong 100^\circ\text{C}$) et qui permettent d'obtenir une bonne homogénéité de la pâte.

Ces véhicules organiques doivent cependant avoir une faible vitesse d'évaporation afin d'éviter le colmatage des écrans.

Le matériau d'adhésion, souvent mélangé à une fritte de verre va permettre de sceller le dépôt sur le substrat. Cet agent de densification doit subir un traitement thermique autour de 850°C pour servir de couche d'accroche.

La température de recuit est donc un paramètre important dans le procédé de sérigraphie puisque au cours de la montée et de la descente en température, différents phénomènes physiques et physico-chimiques ont lieu (Figure B.10).

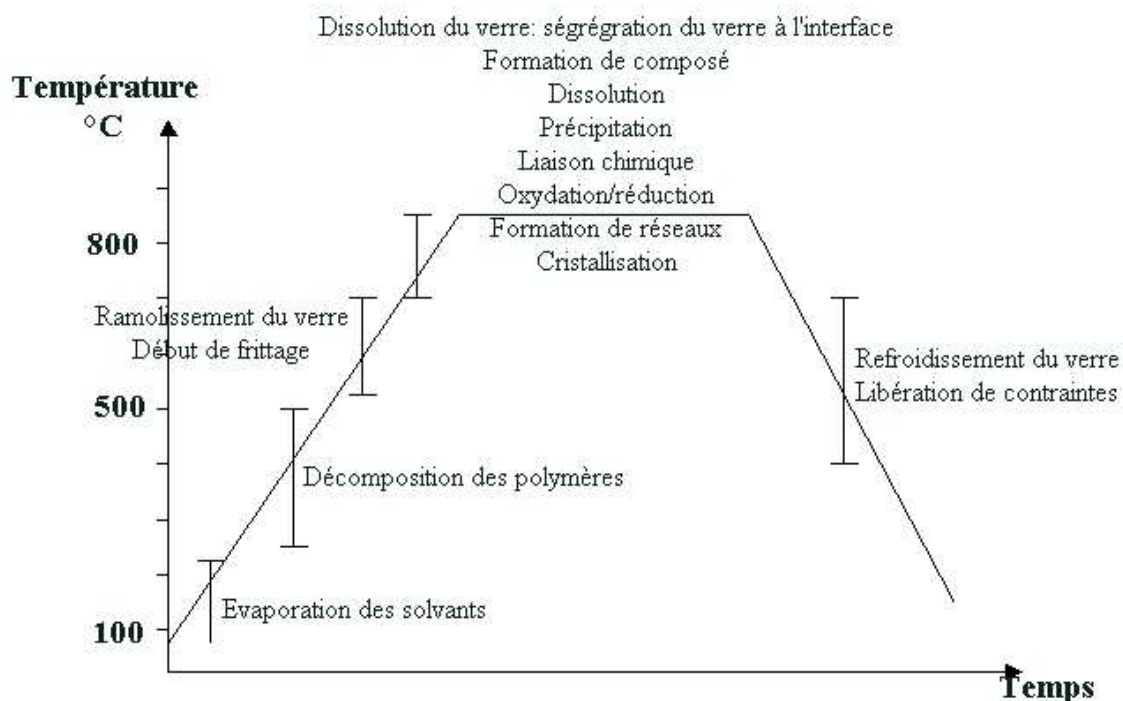


Figure B.10. Procédé de cuisson d'une couche épaisse [15]

La rhéologie des encres est une autre caractéristique importante, car elle permet de contrôler l'aptitude de l'encre à être sérigraphiée. La viscosité apparente doit être grande au repos et diminuer fortement lors du passage de la raclette. Certains fabricants préfèrent travailler avec des encres à comportement plastique ou pseudo-plastique (encre dont la viscosité augmente seulement avec le cisaillement), d'autres préfèrent les encres thixotropes (encre dont la viscosité varie avec le cisaillement et le temps de contrainte) [16]. Quel que soit le comportement rhéologique de l'encre, la viscosité peut jouer sur la tenue dimensionnelle des dépôts, l'état de surface de la couche et l'apparition de manques d'encre aux bordures du motif.

Les encres utilisées pour le dépôt de l'élément chauffant sur le microréacteur sont des encres standards dont les caractéristiques sont reportées dans le Tableau B.4.

L'encre de platine ESL 5545 utilisée pour la résistance chauffante a été choisie pour sa résistance de 60-80 mΩ/□ (c'est à dire des résistances de 5 à 10 Ω après recuit) ce qui permet de travailler à des températures de 300°C à 700°C avec de tensions faibles de l'ordre de 6 à 12 V.

Pour les pistes de contacts, les dépôts sont réalisés avec une encre d'or (Dupont 5744).

Une encre de diélectrique est de plus déposée sur la résistance chauffante de façon à protéger la résistance et à limiter les échanges thermiques vers l'extérieur.

Encre	Entreprise	Référence	Viscosité Pa.s	T _{recuit} °C
Diélectrique	Heraus	IP91175	52,1	850
Platine	ESL	5545	225 ± 25	850-1500 optimal 980
Or	Dupont	5744	90-150	850

Tableau B.4. Encres de sérigraphie commerciales

B-II-2 Développement et fabrication de l'élément chauffant

B-II-2-a) Conception d'éléments chauffants pour le microréacteur

Les premiers essais de dépôts de résistances chauffantes ont été réalisés avec le masque conçu pour des microdispositifs de capteurs. Une fois les premiers tests de faisabilité effectués, des nouveaux schémas de résistances chauffantes adaptées aux dimensions (30 mm de long sur 15

mm de large) du microréacteur qui sera présenté dans le chapitre D ont été élaborés : résistance en créneaux ou résistance en ligne (Tableau B.5).

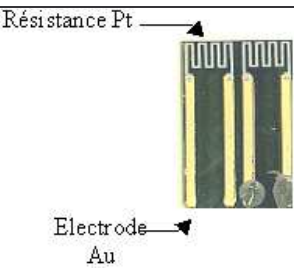
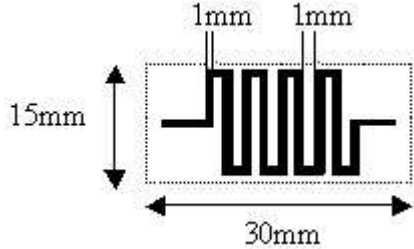

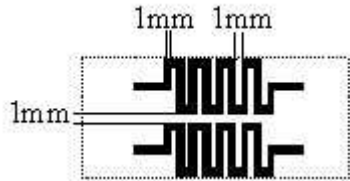
Eléments chauffants développés pour les capteurs	Eléments chauffants développés pour les microréacteurs
 <p>Résistance Pt</p> <p>Electrode Au</p>	<p>Grande résistance en créneaux</p>  <p>Résistance en ligne</p>  <p>Petites résistances en créneaux</p> 

Tableau B.5. Schémas des résistances chauffantes

B-II-2-b) Fabrication de l'élément chauffant

L'élément chauffant est constitué de quatre parties (Figure B.11):

- une résistance de platine déposée par sérigraphie qui a pour rôle de dissiper par effet Joule, l'énergie électrique fournie par un générateur de tension
- deux électrodes d'or de forme carrée qui servent de support pour les connexions électriques
- une connexion électrique qui est réalisée avec des fils d'or de diamètre 330 μm collés aux électrodes avec une encre d'or. Cette connexion est ensuite solidifiée avec un verre préparé comme une encre de sérigraphie : 1 g de poudre de verre, 0.4 g liant et 2 gouttes de solvant. Ce verre a une température de transition vitreuse inférieure à 600°C
- un film de diélectrique afin de prévenir des pertes thermiques et de protéger la résistance

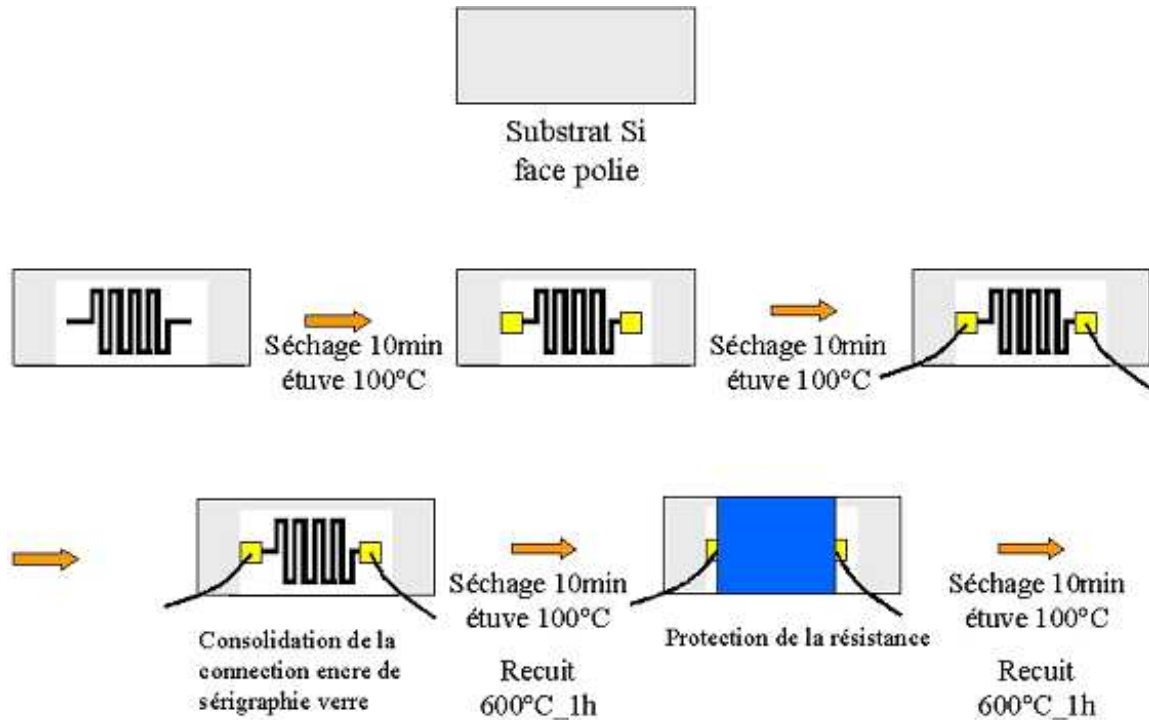


Figure B.11. Fabrication de l'élément chauffant

Remarques sur la connexion

- Le fil d'or doit être collé avec de l'encre d'or puis du verre car si seul le verre est utilisé, il diffuse dans la piste d'or sérigraphiée et isole électriquement la résistance
- De plus, il est nécessaire de recuire l'élément chauffant à 600°C avant l'étape de solidification de la connexion avec le verre car l'encre d'or utilisée forme une « barrière » face au verre. Aussi même si ce dernier diffuse dans l'or au cours du recuit, il n'a pas le temps d'englober toutes les particules d'or et de rendre la connexion isolante.
- Si l'encre d'or est uniquement séchée à 100°C à l'étuve ou si le verre est déposé en même temps que l'or, le verre diffusera entièrement dans l'or et cette connexion sera électriquement isolante. A partir de ce moment, il ne sera plus possible d'alimenter la résistance chauffante.

B-II-3 Caractérisation de l'élément chauffant

La température de recuit dans le cas des microréacteurs est limitée par le capot en pyrex à 600°C, or les encres sont préconisées pour des recuits supérieurs à 850°C. Aussi, dans le

paragraphe suivant, l'influence de cette température de recuit sur la valeur de résistance de l'élément chauffant et la puissance fournie en fonction de la géométrie des résistances va être étudiée.

B-II-3-a) Variations de la résistance en fonction de la température

La plaque de silicium (30 mm de long sur 15 mm de large et 525 μm d'épaisseur) non microstructurée sur laquelle a été sérigraphiée la résistance de platine est placée dans un bloc servant de four. La température de ce bloc est contrôlée avec un thermocouple ainsi que la température du capot en pyrex du microréacteur. La résistance est mesurée avec un multimètre. Cette résistance varie en fonction de la température imposée par le four.

Pour cette expérience, des grandes résistances en créneaux développées pour les microréacteurs ont été déposées sur des plaques de silicium. Une partie de ces échantillons a été recuite pendant 1 h à 800°C, température de recuit classique pour les encres de sérigraphie et une autre partie à 600°C pour tester les conditions réelles avec un microréacteur fermé par un capot en pyrex.

La première différence se situe au niveau de la valeur de résistance à température ambiante car pour un recuit à 800°C, la valeur de la résistance est 6 Ω alors que pour un recuit à 600°C, elle est de 8,6 Ω . A 600°C, le liant organique n'a pas le temps de se décomposer totalement. De plus le liant minéral, composé de la phase vitreuse dont la température de transition vitreuse (T_g) est comprise entre 600°C et 900°C ne peut pas jouer son rôle de matériau d'adhésion entre le substrat et le matériau actif où il diffuse en principe à l'interface pour servir d'accroche. Il reste piégé dans le matériau actif contrairement à un recuit à plus haute température. Ainsi la valeur de $R_{800^\circ\text{C}}$ correspondrait à la valeur de la résistance de platine et la valeur $R_{600^\circ\text{C}}$ correspondrait à celle d'un mélange verre-platine. Le verre étant un isolant électrique la résistance du matériau augmente pour un recuit à une température inférieure à la température de transition vitreuse du liant minéral.

De plus, la valeur R d'une résistance en platine varie linéairement en fonction de la température T suivant la loi :

$$R=R_0 [1+\alpha(T-T_0)]$$

α : coefficient thermique caractéristique du matériau de la résistance chauffante

T_0 : température ambiante

R_0 : valeur de la résistance à la température T_0

Le coefficient α a été calculé expérimentalement en collant un thermocouple miniature de type K (chromel-alumel plage de température -270°C à 1370°C) sur l'élément chauffant. Par mesure de la résistance à froid et de sa valeur à différentes températures, ce coefficient a été déduit. Cette détermination est nécessaire puisque α dépend de la nature exacte des encres utilisées.

La valeur de α donnée dans les tables pour le platine est de $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ alors qu'expérimentalement (Figure B.12) pour un recuit à 800°C , la valeur trouvée est de $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et pour un recuit à 600°C de $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. La différence entre la valeur théorique et les valeurs expérimentales obtenues est probablement due au fait qu'il ne s'agit pas de platine massif pur.

Quant à la différence entre les deux valeurs expérimentales, elle provient de la nature du matériau. Le coefficient de température mesuré à 600°C correspondrait au mélange platine-verre et non pas au coefficient du platine seul.

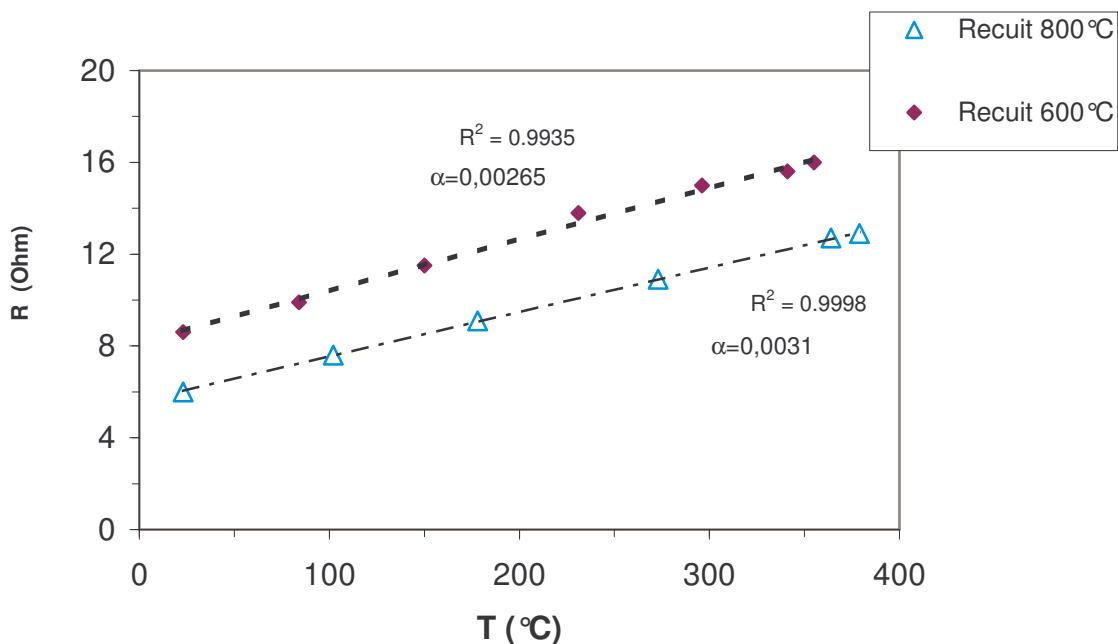


Figure B.12. Résistance en fonction de la température

D'après l'équation $R=R_0 [1+\alpha(T-T_0)]$, la résistance varie selon la valeur de R_0 . Par conséquent pour des conditions de température ambiante et de convection d'air ambiant

données, la valeur de la tension de chauffage nécessaire pour assurer une température voulue sera dépendante de la valeur de R_0 . En principe cet étalonnage préalable permet ensuite de s'affranchir d'un thermocouple connaissant R_0 , mais pour plus de sûreté, un thermocouple sera ajouté systématiquement par la suite.

B-II-3-b) Variation de la température en fonction de la puissance

La résistance est alimentée en tension avec un générateur. La température est suivie avec un thermocouple miniature de type K collé sur le milieu de la résistance de chaque échantillon. Ce thermocouple est relié à un appareil de lecture de température (Keithley). Les résistances utilisées dans ce cas sont les petites résistances en créniaux recuites à 800°C et à 600°C pendant 1h.

La Figure B.13 représente la température en fonction de la puissance fournie à ces résistances. Elle confirme que pour assurer le maintien à une température fixée, la puissance devant être fournie augmente si la résistance diminue. Ceci est valable même si la nature du matériau est différente entre la résistance recuite à 600°C et celle recuite à 800°C. Pour vérifier la reproductibilité des résultats, deux échantillons ont été préparés et recuit à la température de 600°C. D'après la Figure B.13, les courbes pour ces deux échantillons se superposent prouvant la reproductibilité de l'expérience.

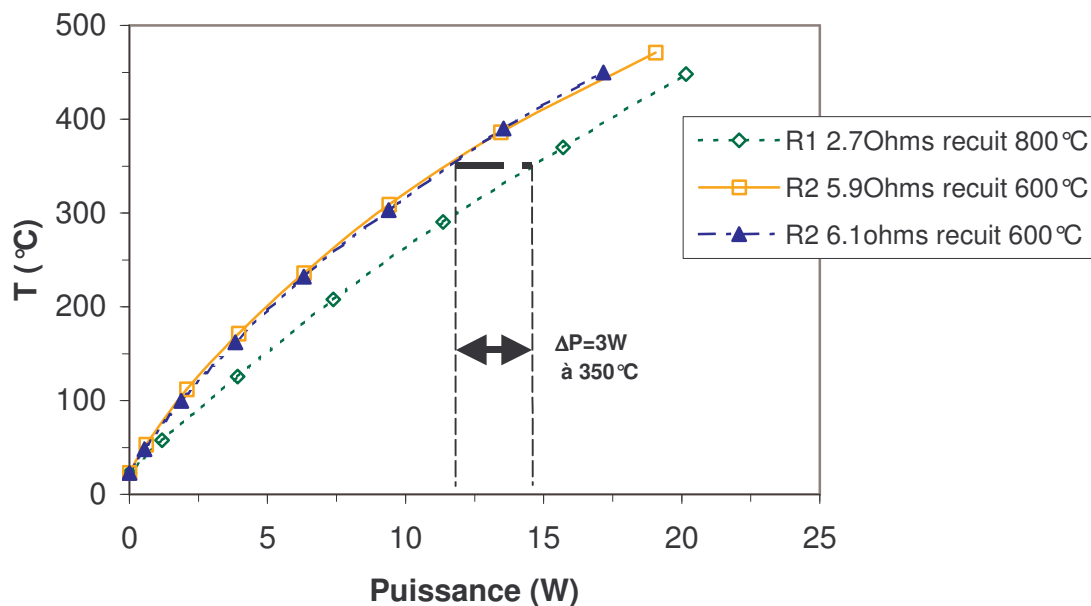


Figure B.13. Puissance en fonction de la température pour les petites résistances en créniaux

L'influence de la forme de résistances a ensuite été étudiée. Les résultats obtenus pour les trois formes de résistances ont été comparés après un recuit à 600°C pendant 1h :

- 4 résistances « ligne » mise en série
- Grande résistance en créneaux
- Petites résistances en créneaux

Le thermocouple est collé comme précédemment sur la résistance de platine protégée par une couche de diélectrique.

Les résistances étant recuites à 600°C, la nature du matériau est donc la même pour toutes les résistances. Pour une température fixée, la Figure B.14 montre que si les résistances n'ont pas la même valeur, la puissance fournie est similaire. Ce phénomène peut provenir de la nature du matériau. En effet lors d'un recuit à 800°C, le matériau d'adhésion, souvent un verre diffuse à l'interface du matériau actif et du wafer silicium, la chaleur transféré par ce verre se retrouve donc aussi à l'interface. En ce qui concerne une résistance recuite à 600°C, la résistance est composée d'un mélange de verre et de matériau actif, la chaleur peut être captée cette fois dans toute l'épaisseur de la résistance. En conséquence, la valeur de R_0 a peut être moins d'importance pour des recuits à 600°C qu'à 800°C vis à vis de la puissance.

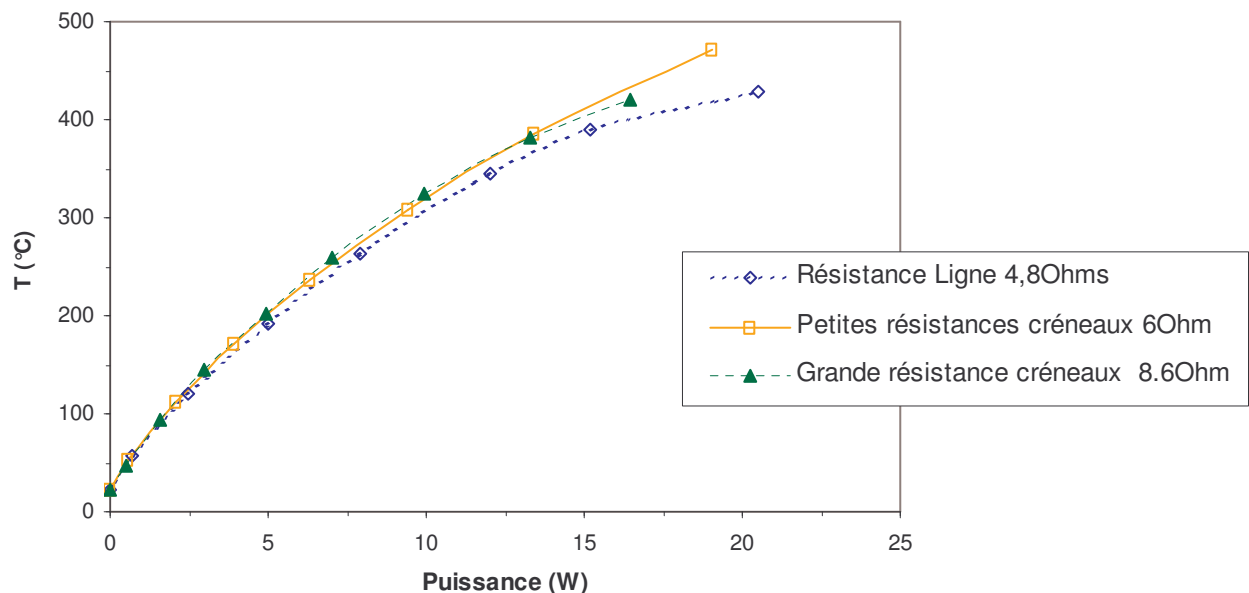


Figure B.14. Comparaison de différentes géométries de résistances

Les résistances en ligne et les petites résistances en créneaux sont plus difficiles à mettre en œuvre que la grande résistance en créneaux car plusieurs reports de connexions sont à réaliser.

Aussi par la suite, seule la grande résistance en crêneaux sera utilisée du fait de sa facilité à être déposée et connectée.

B-II-4 Caméra Infrarouge

Pour la réaction catalytique de déshydrogénation du méthylcyclohexane la température doit être contrôlée avec précision sur l'ensemble de la zone de réaction afin d'éviter en particulier les réactions parasites qui peuvent désactiver le catalyseur. Aussi pour contrôler la distribution de température sur le microréacteur des expériences ont été réalisées avec une caméra infrarouge.

B-II-4-a) Fonctionnement de la caméra IR

Une caméra thermographique par infrarouge (Figure B.15) est un outil qui détecte l'énergie infrarouge (chaleur) sans contact physique et la convertit en signal électronique qui est ensuite traité de façon à pouvoir produire des images et exécuter des calculs de température. La chaleur détectée par une caméra thermographique peut être facilement quantifiée ou mesurée. La caméra prend donc en compte le rayonnement thermique c'est à dire l'agitation des molécules de la matière qui se traduit par l'émission d'un flux de rayonnement électromagnétique qui est fonction de la température de la matière. Il couvre approximativement la gamme de 0,1 à 1000 μm . La thermographie infrarouge classique va de 2 à 14 μm .

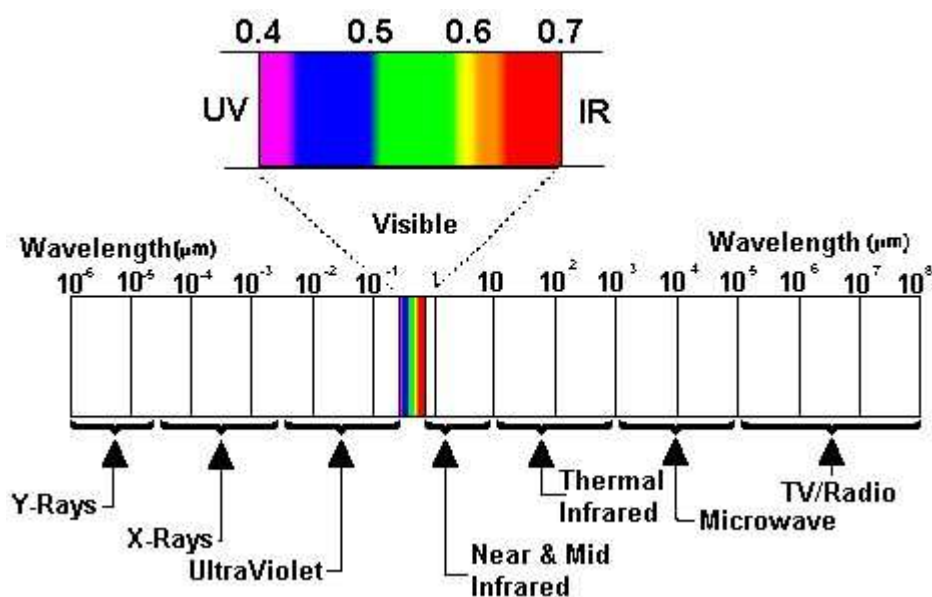


Figure B.15. Spectre électromagnétique

Emissivité d'un corps

L'émission ou émissivité thermique [17] est le phénomène naturel grâce auquel des matières émettent des photons infrarouges et se refroidissent. Tous les matériaux possèdent ce pouvoir d'émettre de l'énergie radiante. Le coefficient d'émissivité d'une surface mesure son aptitude d'émission de chaleur par un nombre compris entre 0 et 1 qui est le pourcentage de l'énergie radiante émise par le corps noir à la même température.

L'émissivité est le rapport entre l'émission du corps réel et celle du corps idéal, appelé corps noir, porté à la même température :

$$\varepsilon(T) = \frac{L_{\text{corps réel}}(T)}{L_{\text{corps noir}}(T)} \text{ avec } L \text{ luminance}$$

Un corps noir est par définition un corps absorbant intégralement les radiations qu'il reçoit.

La caméra infra rouge est donc basée sur ce facteur émissivité et cette donnée concernant le matériau permet d'avoir une correspondance assez précise avec les températures.

L'émissivité dépend en premier lieu de la température et de la longueur d'onde utilisées. L'émissivité du silicium (Figure B.16) pour des températures inférieures à 500°C et des longueurs d'ondes comprises entre 2 et 5 μm (longueurs d'ondes utilisées par la caméra IR) est très faible, le rendant donc transparent aux infra rouges. Par contre pour des températures supérieures à 500°C, l'émissivité du silicium augmente. Le silicium devient par conséquent opaque lors d'observations à la caméra IR dans cette gamme de températures.

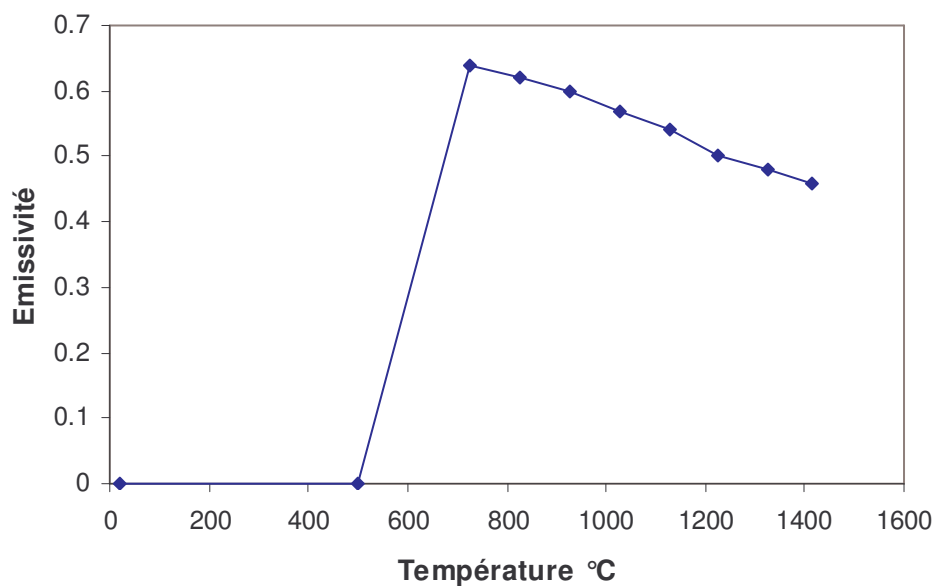


Figure B.16. Emissivité en fonction de la température pour le silicium

L'émissivité dépend aussi fortement de la nature et de l'état de surface du matériau : état chimique (oxydation,...), rugosité, ce qui entraînent de fortes variations de sa valeur (Tableau B.6).

	Silicium	Platine	Or	Verre
Emissivité T<500°C	Proche de 0	0,02/0,95	0,01-0,1	0,90

Tableau B.6. Comparaison d'émissivité en fonction du matériau

De plus, l'émissivité du platine varie fortement en fonction de la température et de la longueur d'onde contrairement à d'autres matériaux comme l'or qui a une émissivité comprise entre 0.01 et 0.1 et cela quelles que soient les conditions (Tableau B.7).

Matériau	Température °C	Longueur d'onde μm	Emissivité
Platine	100	2	0.1/0.4
Platine	30	5	0.05/0.3
Platine	30	8-12	0.02/0.3
Platine noir	100	2	0.95
Platine noir	30	5	0.9
Platine noir	30	8-12	0.9
Or	100	2	0.01/0.1
Or	30	5	0.01/0.1
Or	30	8-12	0.01/0.1

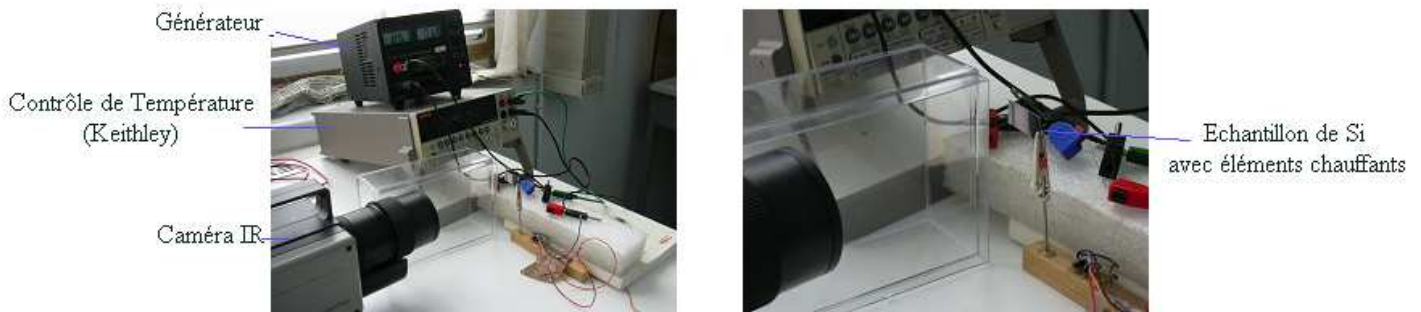
Tableau B.7. Evolution de l'émissivité suivant la nature du matériau, sa rugosité et la longueur d'onde utilisée

B-II-4-b) Expériences

Les expériences ont été réalisées au centre SMS (Sciences des Matériaux et des Structures) de l'Ecole des Mines qui dispose d'une caméra infra rouge Agema 900. Cette caméra peut travailler jusqu'à 2000°C avec une résolution comprise entre 80 μm et 100 μm à des longueurs d'ondes de 2 μm à 5 μm .

L'échantillon de silicium sur lequel a été déposé l'élément chauffant est positionné face à la caméra infra rouge à une distance de 10 cm (Figure B.17). La face sans résistance fait front à

la caméra. La résistance chauffante est alimentée en tension par un générateur. La température est contrôlée sur l'échantillon de silicium avec un thermocouple collé sur le diélectrique qui protège la résistance chauffante.



Avec le logiciel de la caméra IR, il est possible :

- de découper l'échantillon en zones et d'obtenir pour chaque zone, les températures moyenne, minimum, maximum
- d'obtenir un profil de température le long d'une ligne
- d'avoir la température en un point précis sur l'échantillon, ce qui va permettre de calibrer facilement la caméra (Figure B.18)

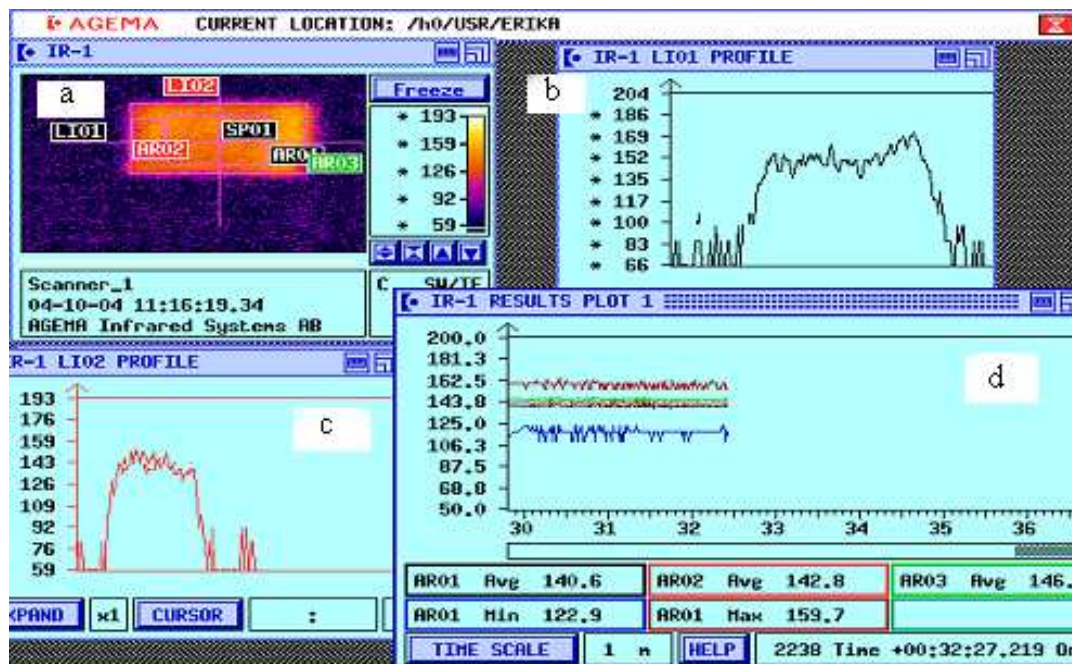


Figure B.18. Logiciel de la caméra IR a) Vue générale de l'échantillon chauffé
b et c) Profil de températures suivant une ligne
d) Profil de températures moyenne, maximum et minimum suivant des zones définies par des rectangles

B-II-4-c) Résultats

Les premières observations avec la caméra IR (Figure B.19) ont été faites avec un échantillon de silicium de dimension 2 cm de long sur 1 cm de large et 0,05 cm d'épaisseur sur lequel deux éléments chauffants conçus pour les capteurs ont été déposés. Pour cette expérience, seule une résistance est alimentée en tension. Les observations ont été faites sur la face opposée à la résistance chauffante, aussi le fait d'observer les résistances chauffantes sur la Figure B.19 prouve que pour des températures inférieures à 500°C, le silicium est bien transparent au rayonnement infrarouge.

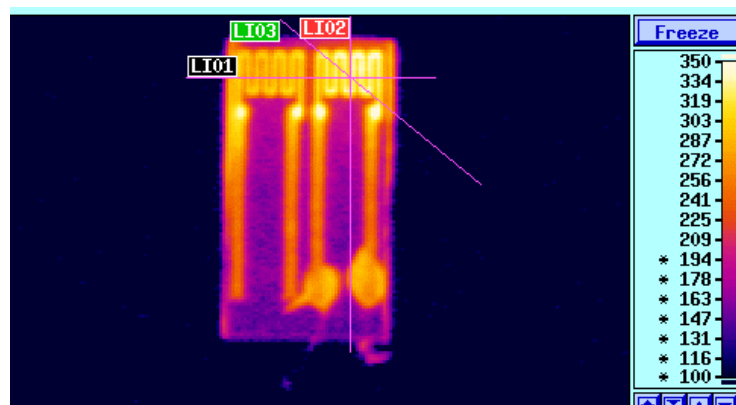


Figure B.19. Observation à la caméra infra rouge à T=300°C d'un substrat silicium sur lequel les résistances développées pour les capteurs ont été déposées

Aussi pour observer la répartition de la température sur les échantillons de silicium et vérifier si la température est homogène avec les résistances chauffantes développées pour les microréacteurs, un matériau non transparent aux infrarouges dans la gamme de température 350°C - 400°C doit être déposée sur le silicium. Dans le cas de l'étude, le platine assez émissif pour que l'échantillon ne soit plus transparent est utilisé et une couche de 200 nm de platine est déposée par pulvérisation cathodique.

Une tension est appliquée à la résistance de platine recuite à 600°C sur un substrat silicium (Figure B.22).

Un thermocouple est collé sur la résistance afin de pouvoir comparer les températures données par la caméra IR et par le thermocouple. Ceci va permettre de calibrer la caméra IR en déterminant l'émissivité du platine. La température sur la face où la résistance est déposée par sérigraphie est supposée être identique à la face recouverte de platine pulvérisé car l'échantillon a été protégé, pour ces expériences, des mouvements d'air à l'aide de plaques plastiques sur les côtés. L'émissivité a été fixée à 0,3 par comparaison des températures données par la caméra et par le thermocouple.

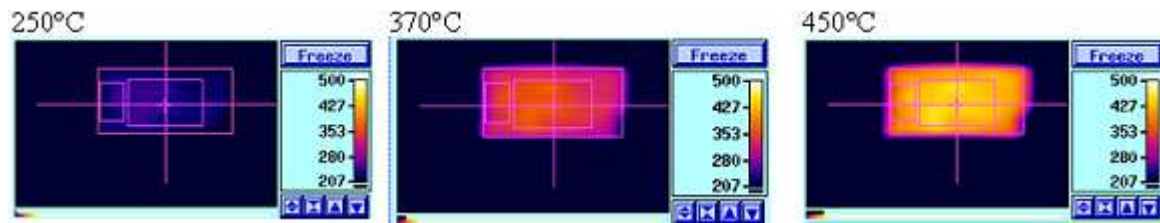


Figure B.20. Profil de températures obtenu à la caméra IR d'un échantillon de silicium recouvert d'une couche de Pt et intégrant une grande résistance en crêneaux

Ces observations (Figure B.20) montrent que la surface des échantillons recouverts de platine ne semble pas homogène quand la température augmente. Plusieurs explications peuvent être données :

- la couche de platine utilisée pour effectuer les observations n'est pas homogène en épaisseur
- le chauffage n'est pas homogène

Pour savoir quelle explication est la plus correcte et pour s'affranchir de la couche de platine, des microréacteurs fermés avec un capot en pyrex ont été observés à la caméra IR au cours d'un chauffage à 370°C. L'émissivité du pyrex est celui du corps noir. Elle est donc fixée à 1. Cette valeur a été confirmée en comparant la température donnée par le thermocouple et celle de la caméra avec une émissivité de 1.

Quand l'échelle de température est grande 35°C à 445°C, la Figure B.21a montre que les pertes thermiques peuvent être d'ordre convectif voire radiatif car autour du microréacteur une auréole est observée. La Figure B.21b, quant à elle, permet de confirmer que la température donnée par le microchauffage est homogène sur la zone où l'élément chauffant est déposé par sérigraphie et que sans chauffage sur les bords de l'échantillon, la température diminue.

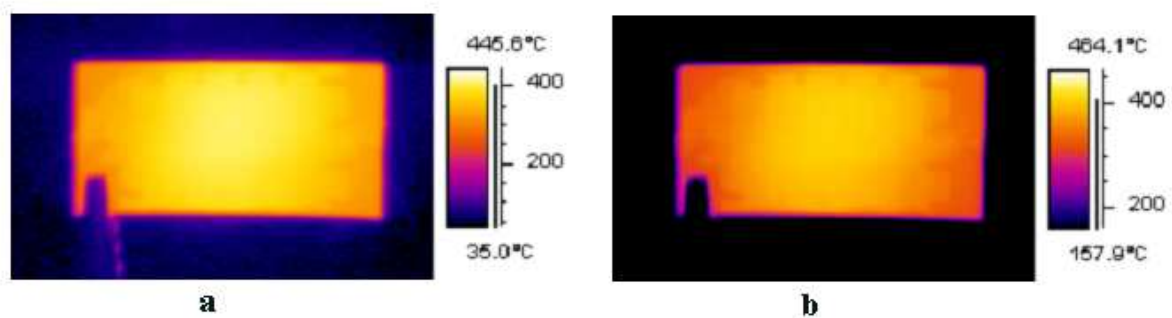


Figure B.21. Observation du profil de températures à la caméra IR d'un microréacteur intégrant une grande résistance en crêneaux et scellé avec capot en pyrex
a-b) Observations du profil de températures pour différentes échelles de températures

Des simulations réalisées avec le logiciel FEMLAB (voir Annexe 6) ont montré qu'avec un microréacteur en silicium placé dans l'air, quelle que soit la forme de la résistance chauffante, la distribution de température était homogène sur l'ensemble de la puce. Cette constatation n'est pas vraie pour un microréacteur en verre. La distribution de températures sur ce microréacteur suit la géométrie de la résistance et il est possible d'observer la forme de la résistance à travers le microréacteur. Aussi le silicium permet d'homogénéiser la température sur le microréacteur par rapport au verre essentiellement grâce à sa grande conductivité thermique. Dans le cas présenté sur la Figure B.21, le microréacteur est en silicium scellé avec un capot en pyrex. Le silicium permet donc d'obtenir une distribution de température homogène sur le microréacteur, ce qui conduit à observer une distribution de température aussi, homogène sur le capot en pyrex car la forme en créneaux de la résistance chauffante déposée en couche épaisse n'est pas visible. Pour ces températures, il est donc nécessaire d'utiliser un microréacteur en silicium.

Ainsi le microchauffage avec les grandes résistances en créneaux, conçu pour les microréacteurs peut être considéré comme bien adapté car il permet d'obtenir une température homogène sur l'ensemble du microsystème. Il sera donc utiliser lors de la mise en œuvre du microréacteur dans le Chapitre D.

B-III Connexion

La connectique est un des points clés dans la mise en œuvre des microréacteurs pour la catalyse et doit pouvoir suivant la réaction catalytique choisie:

- le plus souvent résister aux températures
- être étanche
- être inerte chimiquement
- et pouvoir se connecter facilement au macrosystème

Actuellement les microréacteurs ou miniréacteurs en verre, céramique [18] ou métal [19] (Figure B.22) sont les plus facilement connectables aux macrosystèmes environnants. En effet pour les microréacteurs en métal, le raccord métallique fileté peut être ajusté par taraudage de la pièce métallique. Pour les microréacteurs en céramique ou en verre, des tubes de même nature que le matériau utilisé pour fabriquer le microsystème peuvent être insérés et collés avec un verre ou une céramique [18].



Figure B.22. a) Microréacteur pulsée en métal FZK [19] b) Microréacteur en céramique [18]

La mise en œuvre des microréacteurs en silicium rencontrent plus de difficultés.

Le premier type de connexion se fait par l'intermédiaire d'un bloc métallique (Figure B.23). Le microréacteur est compressé dans ce bloc avec des joints en élastomère. Ce système a été développé par le MIT [20]. Cette connectique est limitée par l'utilisation de joints qui ne résistent pas face à l'agression des solvants et à des travaux en pression, en température. De plus, cette connectique n'est pas vraiment compact et il est difficile d'effectuer des rampes rapides de températures à cause de l'inertie thermique des blocs.

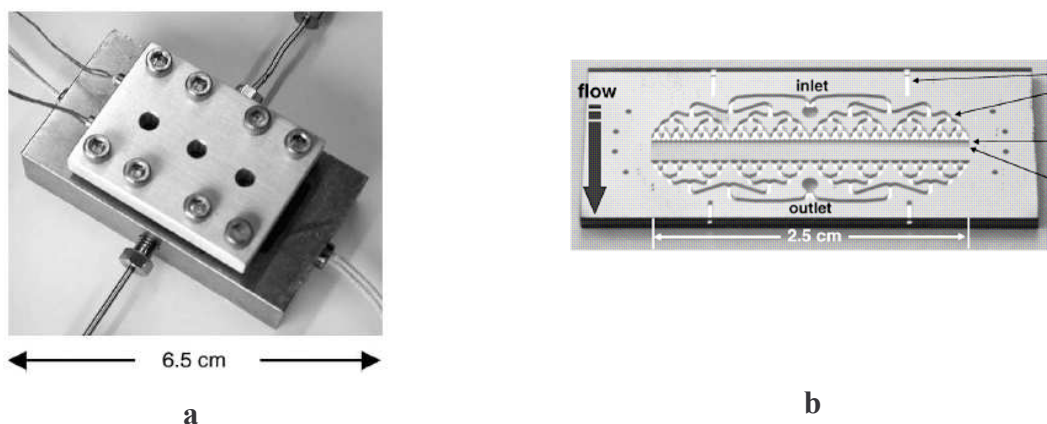


Figure B.23. a) Boîte de connexion b) Microréacteur en silicium fermé avec un capot pyrex avec connexions d'entrée et de sortie côté silicium [20]

D'autres équipes de recherche [21] collent sur le capot verre des microréacteurs des connexions commercialisées par l'entreprise Upchurch Scientific® (Figure B.24). Ces connexions résistent en pression et permettent de fixer un capillaire de diamètre externe 360 μm , 510 μm , 1/32'' et 1/16'' sur un substrat silicium, verre, polymère. Elles sont en plastiques et conçues pour résister à des températures pouvant atteindre 260°C. Cette connectique est donc limitée en température de part la nature du matériau utilisé pour le

raccord mais aussi de part la colle époxy utilisée pour coller la connectique au substrat. Une fois de plus la colle ne permet pas d'être totalement efficace face aux agressions chimiques.

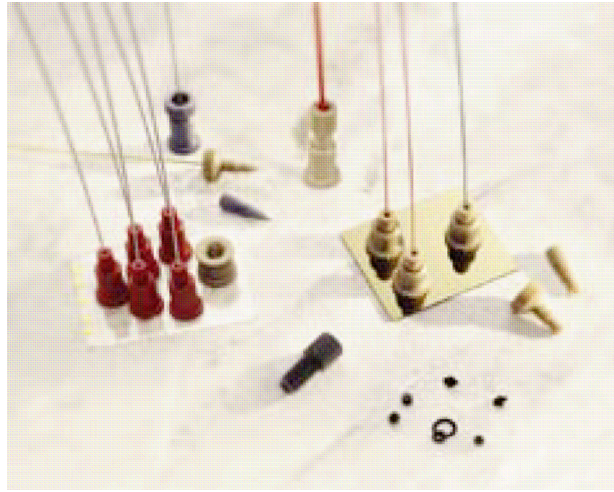


Figure B.24. Microréacteur avec connexion de type Upchurch scientifique collé sur un substrat capot [21]

Pour l'instant, aucun laboratoire n'a réellement développé une connexion adaptée au fonctionnement à haute température.

Dans un premier temps, la connectique utilisée pour le système étudié dans ce travail est une connectique qui sera appelée « basse température » et qu'il faudra adapter afin de pouvoir utiliser le microsystème à 400°C. Puis une connectique dite haute température a été développée pour pallier certaines difficultés rencontrées avec la connectique basse température. Evidemment dans tous les cas, il faut réaliser la liaison entre les capillaires partant du microréacteur et le banc de test souvent équipé de tubes de diamètre externe 1/16''.

B-III-1 Connexion basse température

La connexion basse température (BT) est dans un premier temps une connectique intéressante car elle a l'avantage d'utiliser des techniques et des outils déjà connus et mis en oeuvre au CEA-LETI.

B-III-1-a) Présentation de la connectique basse température

Le CEA-LETI utilise pour leur microsystème enzymatique un capillaire en verre (Polymicro Technologies, Figure B.25) recouvert d'une gaine de polyimide résistant à des températures allant jusqu'à 350°C. Aussi, dans un premier temps, ces capillaires ont été utilisés pour les microréacteurs catalytiques.

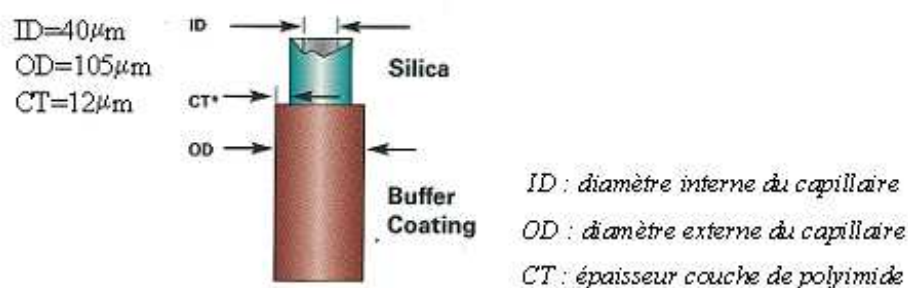


Figure B.25. Capillaire verre de la société Polymicro Technologies

La limitation en température vient essentiellement de la colle UV utilisée pour sceller ce capillaire au microréacteur. Cette colle (Vitalit 6181) polymérise avec une lampe UV et ne peut être utilisée à plus de 150°C en continu sans se dégrader et créer des fuites

B-III-1-b) Comment utiliser cette connexion à haute température

La réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane qui sera mise en œuvre dans les microréacteurs présentés dans le chapitre D est une réaction qui a lieu entre 350°C et 400°C. Aussi pour optimiser la connexion précédemment décrite, il a été nécessaire de mettre en place une simulation des effets thermiques à l'aide du logiciel FEMLAB. L'objectif de cette simulation est de trouver une solution pour abaisser la température au niveau de l'entrée et de la sortie du microréacteur à 150°C tout en gardant une zone de réaction à 400°C.

Le microréacteur utilisé pour ces modélisations est présenté sur la Figure B.26 en coupe. La zone de réaction a soit une longueur de 10 mm soit de 15 mm, la profondeur de la zone de réaction, quant à elle, est fixée à 100 μm. Le capot du microréacteur est soit en silicium soit en verre.

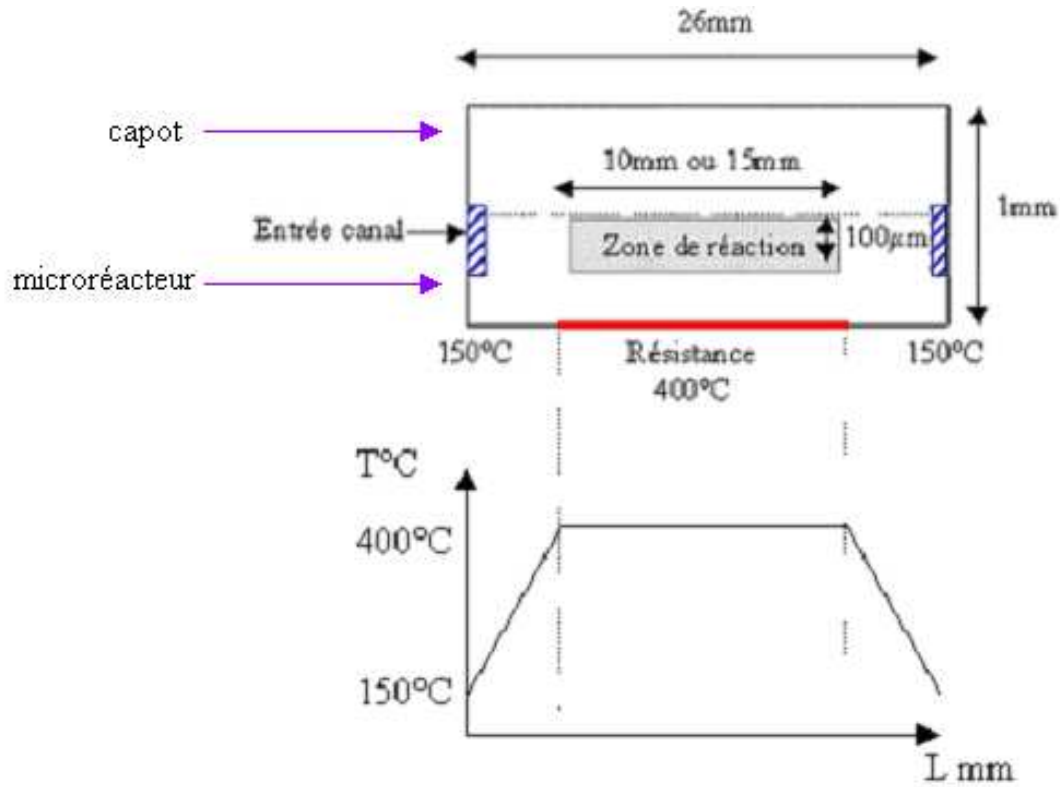


Figure B.26. Schéma du microréacteur utilisé pour les simulations

Pour traiter ce problème, l'équation classique de transfert thermique a été utilisée. Cette équation, somme de trois termes représentatifs de la conduction ($\lambda_{Si} \Delta T$), de l'apport de chaleur ou terme source (Q), et de la convection $h^* (T - T_{ext})$ est décrite de la façon suivante :

$$\rho_{Si} C_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{Si} \Delta T + Q + h^* (T - T_{ext})$$

ρ_{Si} densité du silicium

C_v capacité calorifique du silicium en volume

T température du silicium

λ_{Si} conductivité thermique du silicium

Q terme représentatif d'une source de chaleur

h : coefficient de convection

T_{ext} température extérieure 293K

Les hypothèses suivantes ont été faites :

- le régime est supposé stationnaire d'où $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$

- Q la chaleur apportée par la résistance est nulle puisque les conditions aux limites vont imposer une température de 400°C au niveau de la zone de réaction

- $\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$ car la simulation est en 2D

- $h \cdot (T - T_{ext}) = 0$ terme caractéristique de la convection transversale dans le système

$$0 = \lambda_{si} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right)$$

Au niveau des conditions limites, le système est considéré non isolé thermiquement pour se placer dans une situation difficile expérimentalement. Des échanges avec l'extérieur ont donc lieu et cela sur toutes les frontières d'où les conditions aux limites suivantes :

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial y} = h \times (T - T_{ext})$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = h \times (T - T_{ext})$$

T_{ext} : température extérieure fixée à 293K

h : coefficient de convection de l'air $h=50$ W/m²/K ce qui correspond à une convection forcée de l'air atmosphérique (Tableau B.8)

	h W/m ² /K
Convection libre	5 - 25
Convection forcée gaz	25 - 250
Convection forcée liquide	50 - 20000
Convection avec changement de phase (ébullition, condensation)	2500 – 100 000
Convection forcée air atmosphérique	25 - 150
Convection naturelle air atmosphérique	3 - 11

Tableau B.8. Coefficient de convection h [22, 23]

■ Résultats

Un des objectifs de l'étude est d'obtenir un microréacteur autonome en température, pouvant fonctionner avec sa résistance de platine sans ajout d'un bloc de chauffage. Aussi dans un

premier temps, des solutions ont été recherchées pour réduire au maximum la puissance consommée.

Un des premiers objectifs de la modélisation a été de chercher à déterminer quel était le gradient de température entre la zone de réaction à 400°C et les bords dans les conditions fixées plus haut pour le microréacteur dans la configuration actuelle. Seul 10°C au maximum pour une zone de réaction de 10 mm de longueur ont été perdus entre le milieu et les bords du microréacteur car le silicium a une très bonne conductivité thermique.

Une deuxième série de modélisations a consisté à déterminer la taille du microréacteur pour avoir une zone de réaction à 400°C et des températures en entrée et en sortie inférieures à 150°C. Il en résulte qu'il faudrait un microréacteur de 18 cm de long pour atteindre une température de 91°C en partant de 400°C au cœur d'une zone de réaction de 1 cm de long !

Ce microréacteur est donc un macroréacteur. Il convient alors de trouver d'autres solutions pour réduire la température au niveau de l'entrée et de la sortie du microsystème comme par exemple l'amincissement du silicium à certains endroits.

Pour essayer d'isoler thermiquement les zones d'entrée et sortie, une première idée a été d'amincir le silicium à l'aide d'une scie (Figure B.27) car plus la section de passage (notée S sur la Figure B.27) est petite, plus le gradient de température est important. Le but de la simulation est donc de déterminer la largeur de la zone de réaction, la largeur et le nombre d'encoches afin d'atteindre la température souhaitée sur les bords. La profondeur des encoches est limitée par l'épaisseur du microréacteur gravé. Pour ces simulations la profondeur sera fixée à 200 μm , profondeur la plus importante pouvant être réalisée sur ces microsystèmes.

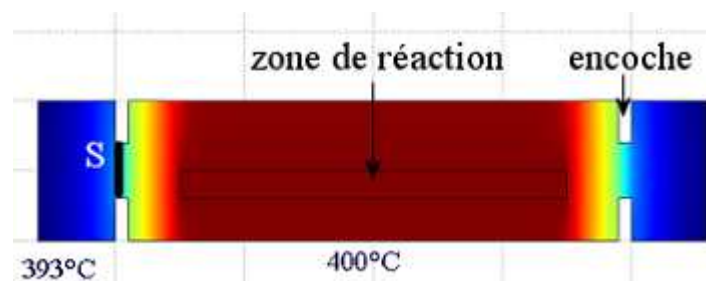


Figure B.27. Simulation Microréacteur avec encoches

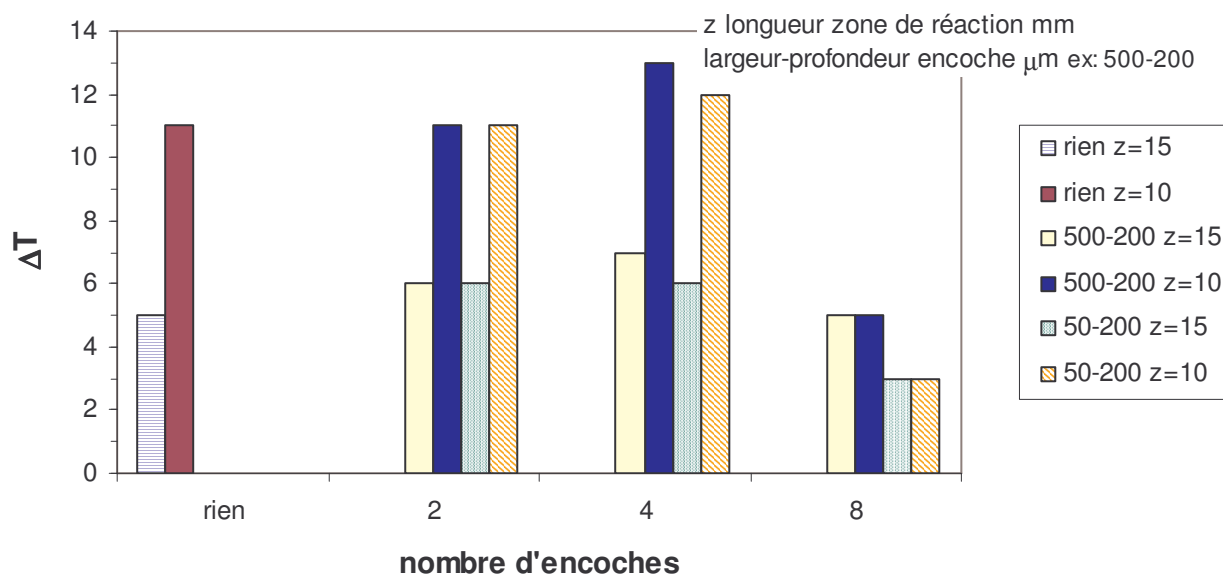


Figure B.28. Résultats simulation avec encoches

La Figure B.28 présente le gradient thermique maximum (noté ΔT) entre la zone de réaction et les bords du microréacteur pour des microréacteurs amincis suivant la configuration présentée sur la Figure B.27. Plusieurs simulations ont été faites pour deux longueurs de zone de réaction 15 mm et 10 mm ainsi que des largeurs et des nombres d'encoches variables. D'après la Figure B.28, il est difficile d'obtenir le gradient de température voulu avec des amincissements du microréacteur. Le gradient de température maximal entre les bords et la zone de réaction est de 13°C avec un capot silicium et 40°C avec un capot verre (non reporté dans cette étude et obtenu pour un microréacteur avec 4 encoches et une zone de réaction de 10 mm, soit la plus petite).

Ces simulations montrent qu'il sera difficile d'atteindre les objectifs de gradient de température voulu entre la zone de réaction et les bords du microréacteur. Aussi une autre solution consiste à ajouter un matériau collé au microréacteur agissant comme un dissipateur thermique.

Un ou plusieurs blocs métalliques sont donc posés sur le microréacteur avec des formes plus ou moins structurées. Afin d'améliorer le gradient de température entre les bords et la zone de réaction, plusieurs matériaux composant ce bloc ont été testés. Avec le logiciel Femlab, les propriétés de certains matériaux sont préalablement enregistrées, il est donc possible et

relativement facile d'étudier l'influence de la nature du matériau en particulier en terme de conductivité thermique.

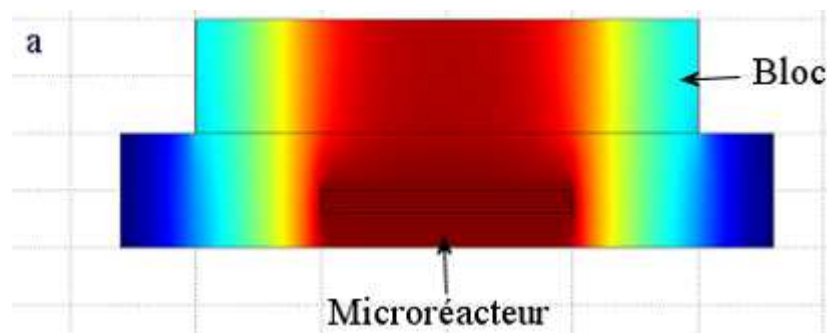
Les matériaux retenus sont :

- le cuivre $\lambda = 400 \text{ W/m/K}$ (très bon conducteur thermique)
- l'aluminium $\lambda = 200 \text{ W/m/K}$
- le silicium à nouveau avec $\lambda = 151 \text{ W/m/K}$ mais il sera difficile de réaliser des pièces de plus de $500 \mu\text{m}$ avec ce matériau
- le verre $\lambda = 1,38 \text{ W/m/K}$ (mauvais conducteur thermique)

L'aluminium anodisé et le cuivre sont des matériaux utilisés dans les ordinateurs comme dissipateur de chaleur, ils ont généralement une forme de peigne sur lequel est fixé un ventilateur pour mieux dissiper la chaleur. Dans le cas étudié, les dimensions sont plus faibles mais il est possible de modéliser ce système afin de voir s'il permet d'améliorer le gradient thermique (Figure B.29c) voire d'obtenir la température de 150°C sur les bords alors que la température de la zone de réaction est à 400°C .

Le transfert thermique entre le microréacteur en silicium et le matériau utilisé comme dissipateur thermique est considéré comme parfait. Les échanges thermiques du microréacteur et du bloc sont régis par la loi de transfert thermique et les conditions limites précédemment décrites.

La Figure B.29 montre plusieurs simulations qui ont été réalisées en faisant varier les dimensions, les positions, le nombre de blocs posés sur le microréacteur jusqu'à arriver à mettre en oeuvre des géométries complexes (Figure B.29c).



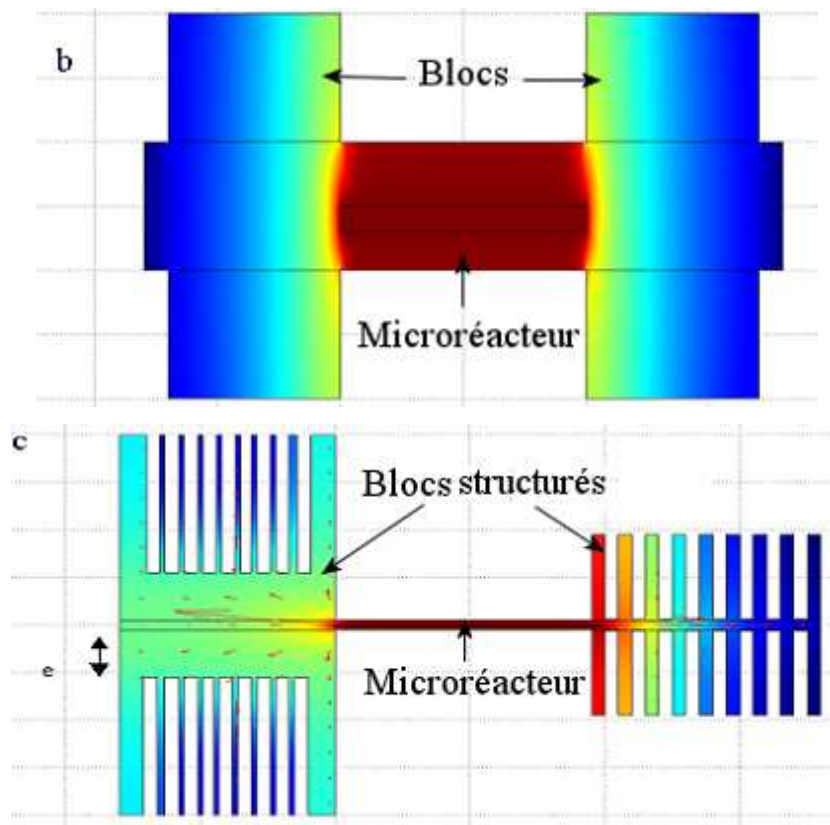


Figure B.29. Exemples de dissipateurs thermiques simulés

Les résultats de cette étude sont résumés dans la Figure B.30. Ce graphique montre les gradients thermiques maximums (notés ΔT) obtenus pour l'amincissement du silicium, l'ajout d'un ou plusieurs blocs métalliques structurés ou non, ainsi que l'influence de la nature du capot du microréacteur. Les simulations avec les blocs métalliques reportées sur la Figure B.30 sont données pour un microréacteur silicium fermé avec un capot silicium.

D'après ce graphique, il est possible d'abaisser fortement la température des entrées et sorties du microréacteur avec un dissipateur de chaleur en cuivre et en forme de peigne. Mais au vu des dimensions (0,8 cm de long sur 1 cm de hauteur) de ces dispositifs, ils restent complexes à fabriquer.

De plus il faudra expérimentalement un bon contact thermique entre ce dissipateur et le microréacteur afin d'obtenir les différences de températures simulées.

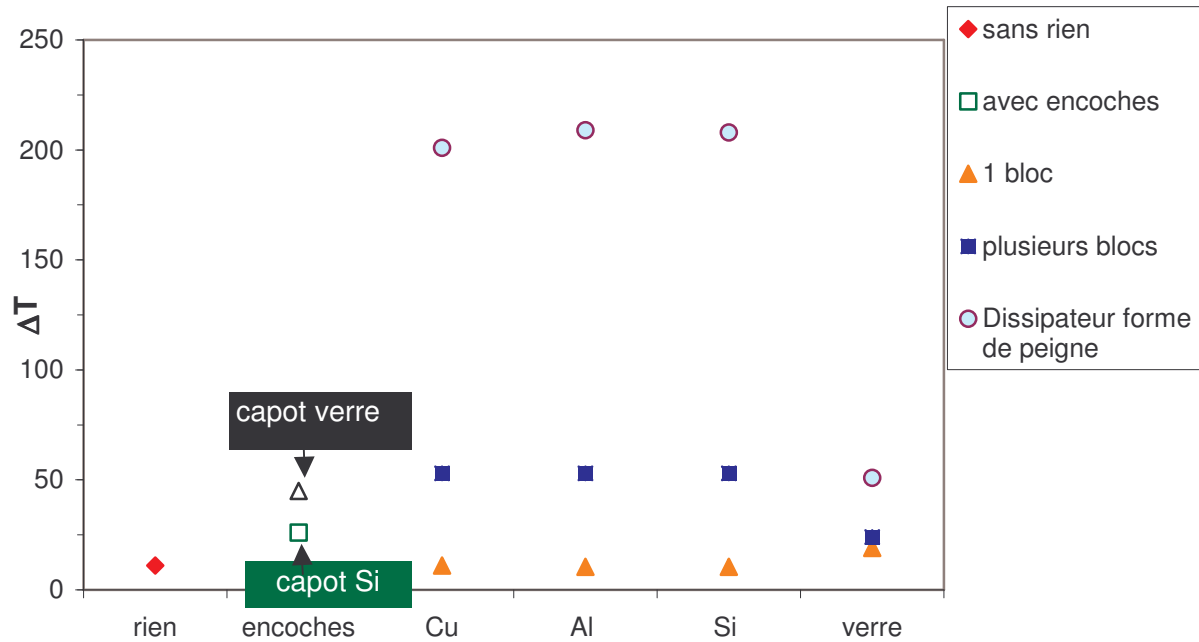


Figure B.30. Résumé des simulations sous FEMLAB

L'ensemble des résultats obtenus avec les différentes modélisations montre qu'il est difficile d'atteindre la température de 150°C sur les bords du microréacteur pendant que la zone de réaction est à 400°C. Il a donc fallu rechercher une nouvelle solution.

X. Ouyang and R.S. Besser [24] ont développé une pièce servant à alimenter en gaz leur microréacteur mais aussi à refroidir les entrées et sorties de celui-ci afin de pouvoir travailler à la température de leur réaction au niveau de la zone de réaction et à une température adaptée à la connexion aux bords du composant. Cette pièce est constituée de trois parties, séparées par des encoches (Figure B.31):

- dans les parties 1 et 3, des orifices servent
 - à l'alimentation en gaz du microréacteur
 - à la circulation d'eau afin de réduire considérablement la température des entrées et sorties du microréacteur et ainsi les isoler thermiquement.
- La partie centrale notée 2 permet d'amener la zone de réaction à la température souhaitée avec une cartouche chauffante.

Une simulation sous ANSYS a montré que si la zone de réaction est à 540°C alors les entrées/sorties du microréacteur ne sont qu'à 131°C. Cette simulation a été ensuite vérifiée expérimentalement pour une température de 400°C au centre, les extrémités sont alors à 80°C.

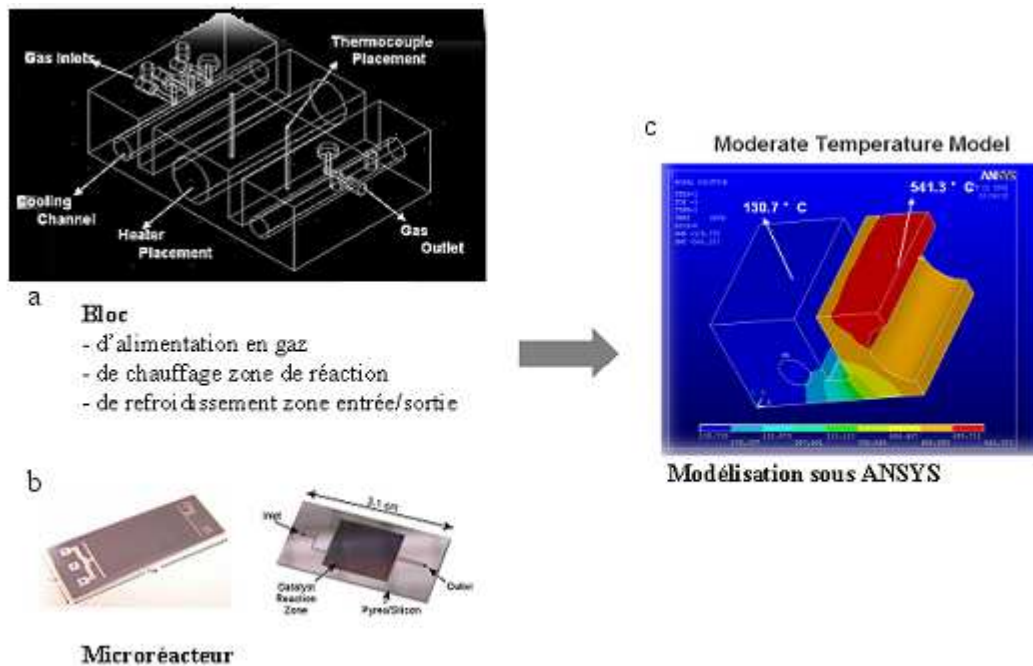


Figure B.31. a) Bloc de refroidissement, de chauffage et d'alimentation en fluide développé par Ouyang et Besser b) Microréacteur utilisé c) Simulation sous ANSYS du bloc de refroidissement [24]

Aussi, la solution retenue pour abaisser la température du microréacteur du CEA-LETI est proche de celle présentée dans les travaux cités précédemment. Elle consiste en un bloc en cuivre avec deux zones différenciées :

- la zone de réaction qui a été amincie car la mise en température du microréacteur se fait avec son propre microchauffage.
- les deux zones latérales, percées pour faire circuler un liquide afin de dissiper la chaleur du microréacteur posé sur la pièce en cuivre

Ce système a été simulé avec une température au niveau de la circulation de liquide fixée à 150°C. Le débit n'est pas pris en compte, cette simulation simple sert à savoir rapidement si cette solution peut être appliquée ou non au système.

Dans ce cas, lorsque la zone de réaction du microréacteur est à 400°C, l'entrée et la sortie ne sont qu'à 150°C (Figure B.32). Aussi le gradient de température obtenu avec ce système est satisfaisant et cette solution a donc été adoptée.

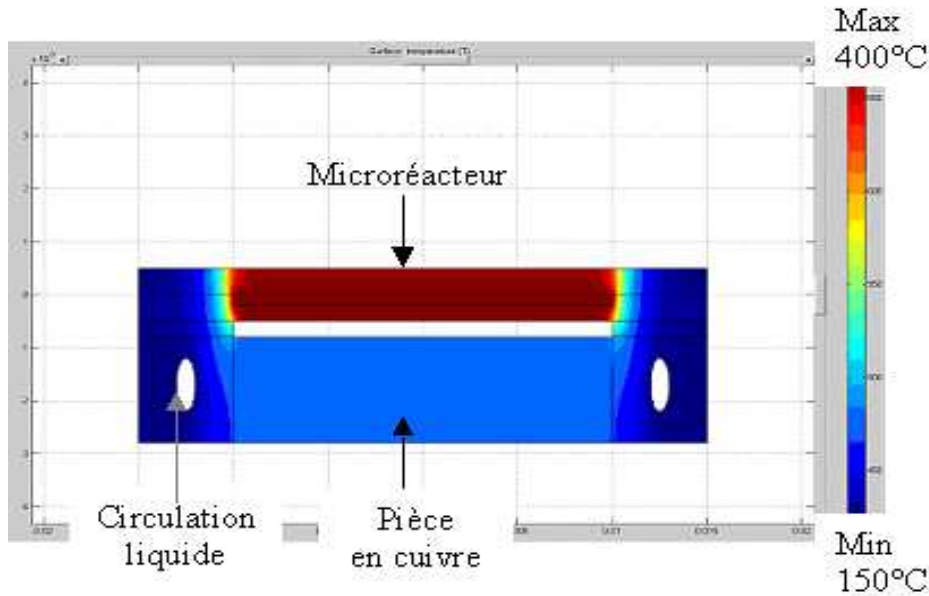


Figure B.32. Simulation de la solution retenue

Pour essayer de retrouver expérimentalement les résultats obtenus lors de la simulation, il faut un contact intime entre la pièce en cuivre et le microréacteur. Aussi, afin de savoir quelle graisse thermique il faut utiliser pour avoir un bon contact thermique, des simulations avec FEMLAB sont venues compléter cette étude. Elles ont montré que le graisse thermique ne devait pas forcément avoir une bonne conductivité thermique. Il suffit d'une couche de conductivité thermique de 60 W/m/K pour atteindre déjà la température souhaitée. Dans le commerce il existe des graisses à base d'aluminium dont la conductivité thermique est de 200 W/m/K mais des graisses peuvent atteindre 350W/m/K. Dans les expériences décrites dans la suite, une graisse à base de silicone avec une bonne conductivité thermique a quand même été choisie.

B-III-1-c) Développement et mise en œuvre du bloc de refroidissement

A la suite des simulations, un bloc métallique en cuivre ($\lambda=390$ W/m/K comparé au laiton $\lambda=100$ W/m/K et à l'acier inox $\lambda=18,8$ W/m/K) a été conçu pour refroidir l'entrée et la sortie du microréacteur (Figure B.33). Ce bloc comprend deux tubes en cuivre traversant pour avoir un maximum de contact thermique entre le liquide et les parois cuivre. Ils sont reliés avec des tubes souples à une circulation de fluide froid (10°C).

La colle de connexion entre le capillaire et le microréacteur ainsi que les connexions électriques des résistances chauffantes peuvent créer des surépaisseurs irrégulières. Aussi pour pallier ce problème, des rainures ont été ajoutées pour que ces épaisseurs s'insèrent dans ces interstices et ne gênent pas le contact intime entre la pièce et le microréacteur.

Des petites vis servant à plaquer le microréacteur sur la pièce ont aussi été ajoutées pour améliorer le contact entre ces deux systèmes.

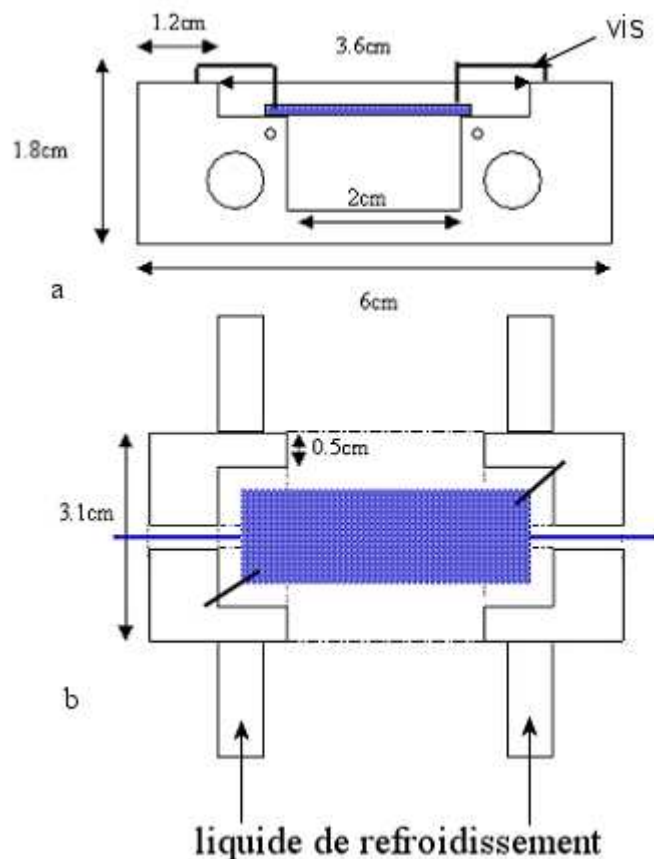


Figure B.33. Schéma du bloc de refroidissement avec un microréacteur posé

a) Vue en coupe b) Vue de dessus

Après avoir fabriqué cette pièce en cuivre, des expériences ont été réalisées pour vérifier si les résultats obtenus avec les simulations étaient conformes aux résultats expérimentaux. Le microréacteur est chauffé avec son élément chauffant à 370°C et placé sur le bloc de refroidissement alimenté avec un liquide de refroidissement. Le contact entre ces deux pièces se fait avec la graisse thermique mais aussi avec les vis de serrage. Deux thermocouples sont collés sur le microréacteur afin de suivre les températures au centre et sur un des bords.

Ils sont reliés à un appareil (Keithley) qui permet la lecture directe de la température. Le microréacteur est alimenté en gaz pour se placer dans les conditions expérimentales de la réaction catalytique (Figure B.34).



Figure B.34. Photographie d'un microréacteur posé sur le bloc de refroidissement

La Figure B.35 résume les résultats de ces expériences. Elle montre que si le débit de fluide caloporteur est trop grand, il est extrêmement difficile d'atteindre 400°C, la température de réaction, car la puissance échangée est trop importante. Il apparaît qu'un débit faible de type goutte à goutte suffit à abaisser la température aux bords jusqu'à 150°C alors que la zone de réaction est à 400°C. Pour atteindre la configuration souhaitée au niveau de la répartition de température sur le microréacteur, la puissance devant être fournie est de l'ordre de 45 W. dans Cet apport d'énergie est très important et constitue l'inconvénient majeur de cette technique. Aussi un des moyens pour économiser de l'énergie serait de développer une connexion qui résiste à des températures élevées.

Cette solution intermédiaire va tout de même permettre d'avancer dans l'étude et en particulier de faire différentes expérimentations au niveau des dépôts des catalyseurs dans le microréacteur. Il est évident que parallèlement, la connexion « haute température » sera développée.

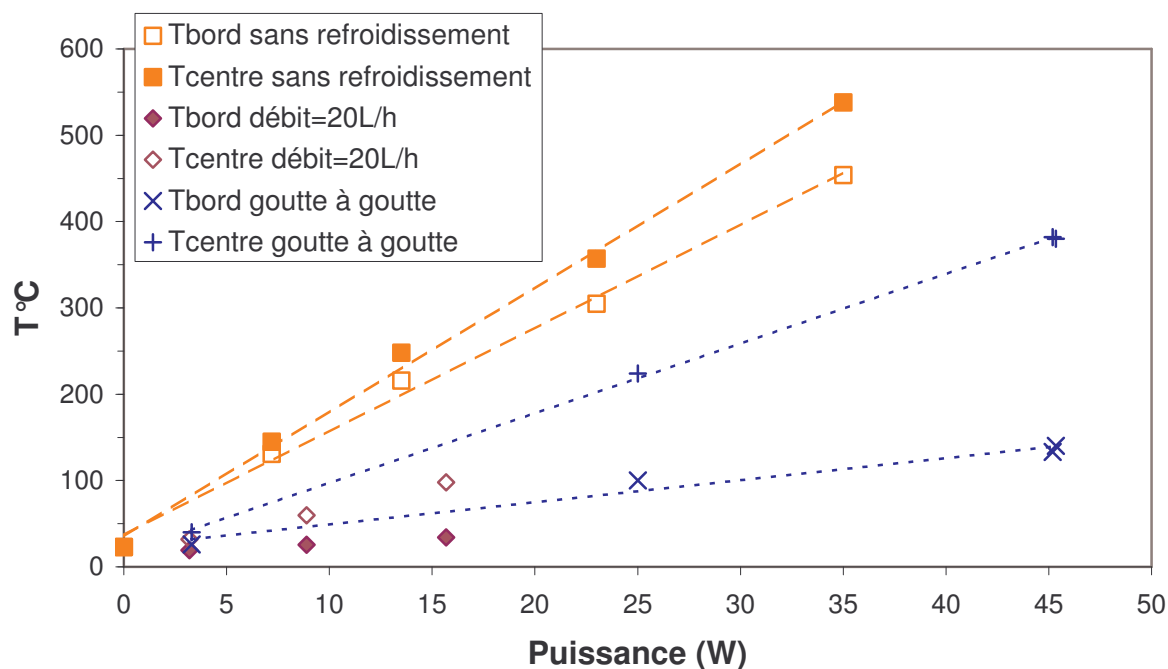


Figure B.35. Puissance de chauffage en fonction de la température avec le bloc de refroidissement

Pour vérifier la répartition de la température sur le microréacteur dans la configuration précédente, des observations à la caméra IR ont été faites.

Les Figure B.36a et Figure B.36b montrent que si de la graisse thermique est ajoutée entre le microréacteur et le bloc de cuivre, le contact thermique est nettement amélioré et la température de 150°C aux bords du microréacteur peut être atteinte. En contre partie, la zone de réaction homogène en température dans la Figure B.36b, est beaucoup plus restreinte ce qui peut conduire à une baisse de la conversion de la réaction catalytique.

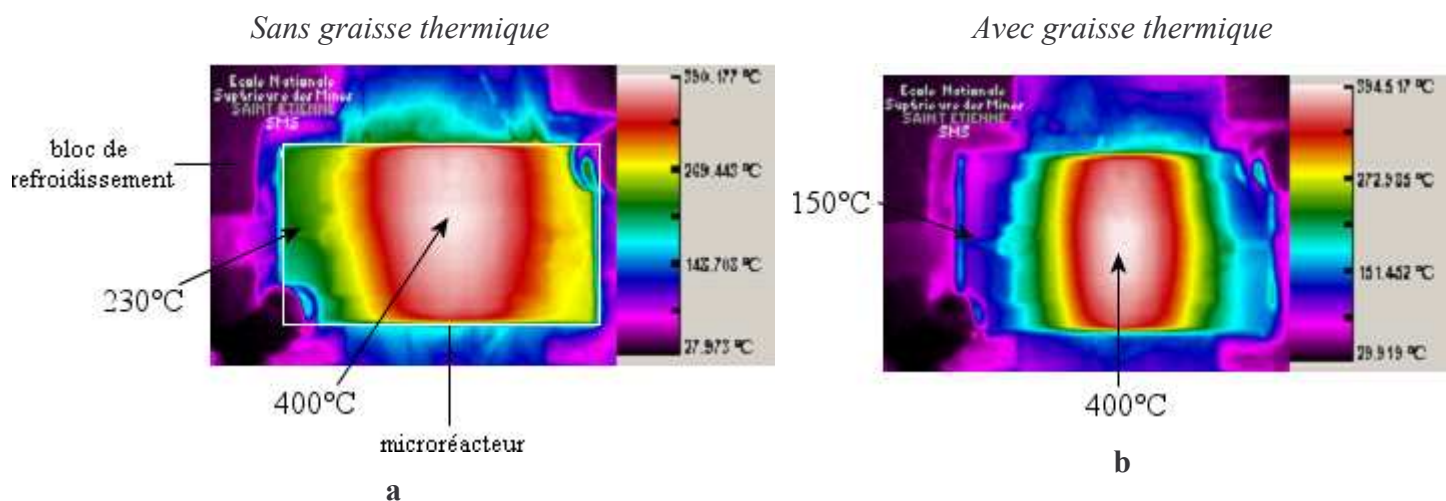


Figure B.36. Observation du profil de températures à la caméra IR du microréacteur à 400°C sur son bloc de refroidissement a) sans graisse thermique b) avec graisse thermique

Des expériences ont aussi été réalisées en ajoutant de la laine de verre entre le microréacteur et le bloc de refroidissement pour observer l'influence de la convection de l'air, mais aucune différence significative par rapport à la Figure B.36b n'a été remarquée. Ainsi la convection due à l'air n'a pas d'influence sur le comportement en température du microréacteur placé sur le bloc de refroidissement.

Conclusion générale de la connectique « basse température »

Grâce aux simulations réalisées avec le logiciel FEMLAB, un bloc de refroidissement a été développé dans le but d'utiliser la connexion dite « basse température ». Cette solution a permis d'abaisser considérablement la température au niveau de l'entrée et de la sortie du microréacteur et ainsi d'obtenir le gradient thermique souhaité. Mais cette solution a réduit la surface de la zone de la réaction et consomme une puissance importante. Même si cette connexion basse température a donné la possibilité d'utiliser le microréacteur et de développer tout son environnement (arrivée des fluides, dispositifs d'analyse...), il était nécessaire dans la perspective du fonctionnant réel ultérieur du microsystème de développer une connexion haute température.

B-III-2 Connexion haute température

La connexion haute température (HT) est composée d'un tube métallique et d'un verre pour sceller ce système au microréacteur.

B-III-2-a) Comparaison connexion HT et connexion BT

Dans le Tableau B.9, la connectique basse température et la connectique haute température sont comparées. Les avantages de la connexion HT sont nombreux, en particulier au niveau de la manipulation, de l'utilisation en température et du bilan d'énergie. Très peu de fournisseurs travaillent sur des tubes métalliques de faibles dimensions. L'entreprise Medelec Minimeca qui a fourni les capillaires métalliques pour cette étude propose des tubes ayant des diamètres extérieurs au minimum de 110 μm . Cette connectique métallique ne peut donc pas être appliquée à tous les systèmes à cause des limites dimensionnelles de ces capillaires. Aussi si les dimensions sont inférieures à ce diamètre, la connexion BT devra être utilisée.

	Connectique BT	Connectique HT
Manipulation	Fragile Bouchage (colle)	Résistance mécanique
Utilisation à HT	Nécessité de refroidir les connexions → Gradient de température	Bonne compatibilité → Utilisation 600°C
Bilan d'énergie	Importante 45 W	7 W
Diamètre extérieur des capillaires	> 80 μm	> 110 μm

Tableau B.9. Comparaison connexion BT et connexion HT

Cette solution de connectique HT semble donc être la solution idéale. Elle a été en particulier développée pour le nouveau réacteur qui sera décrit la partie D.

B-III-2-b) Présentation et mise en œuvre de la connectique haute température

Généralement le scellement entre une céramique et un métal est difficile à réaliser à cause de leurs coefficients de dilatation très éloignés $\alpha_{\text{métal}}=10 \alpha_{\text{céramique}}$ [25], ainsi le métal se rétracte 10 fois plus que la céramique au refroidissement. Le métal le plus couramment utilisé pour ce scellement est le Kovar, alliage de Fe/Co/Ni qui possède un faible coefficient de dilatation 5.10^{-6} K^{-1} . Le scellement entre ces deux parties se fait avec une brasure verre généralement un verre de borosilicate dont le coefficient de dilatation de $5,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ est voisin de celui du Kovar. Ainsi dans ce type de scellement le choix des matériaux est fait en fonction de leurs coefficients de dilatation afin d'éviter au maximum les ruptures à l'interface puisque la céramique pourrait être en compression et le métal en tension.

Dans le cas des microréacteurs, le point limitant est la dimension des capillaires. Pour le microsystème enzymatique, il est très difficile de trouver des capillaires métalliques de 100 μm de diamètre extérieur, aussi pour de tels microsystèmes aucune connexion haute température n'a pour l'instant jamais été réalisée. Pour le microréacteur présenté dans la partie D, la taille des microcanaux de connexion a été augmentée jusqu'à 350 μm . Dans cette gamme de dimensions, il existe plusieurs matériaux disponibles : le cuivre, l'inox et le phynox qui est utilisé ici. Le phynox est un alliage de Co/Cr/Ni/Mo en proportion 40/20/16/7 qui offre de multiples propriétés essentielles :

- Résistance remarquable à la corrosion, à la corrosion sous tension et à la fragilisation par l'hydrogène
- Résistance à la fatigue
- Absence de vieillissement
- Température de service supérieure d'environ 100 °C à celle autorisée par les aciers inoxydables
- Inaltérabilité très supérieure à celle des aciers inoxydables au molybdène
- Limite élastique très élevée qui, combinée à un module d'élasticité (en traction ou en torsion) permet de stocker plus d'énergie pendant plus de temps et de la libérer plus vite.
- Biocompatible (utiliser dans les implants chirurgicaux)

Les caractéristiques de ces capillaires métalliques sont reportées dans le Tableau B.10.

Température de fusion	1450 - 1460 °C
E (module d'élasticité)	210 GPa
Rupture à la traction	2500 MPa
Coefficient de dilatation	$12,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 0 - 100°C

Tableau B.10. Propriétés des capillaires métalliques en Phynox

L'entreprise Medelec Minimeca, fabricant de tubes et pièces de précision, a fourni pour cette étude des tubes en phynox de diamètre extérieur 350 μm et diamètre interne 220 μm . Ces tubes ont été collés à l'aide d'un verre (entreprise Ferro fondant 7315) dont les propriétés sont données dans le Tableau B.11.

Température de transition vitreuse	525°C
Eléments	Bi, Pb, B, Si, O
Coefficient de dilatation	$16 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

Tableau B.11. Propriétés du verre utilisé pour le scellement du capillaire métallique au microréacteur

Le capillaire, après avoir été légèrement aminci par abrasion à une extrémité, est inséré dans le microréacteur. Le collage se fait donc avec un verre basse température, présentant une température de transition vitreuse inférieure à 600°C puisque le capot verre limite toujours la

température (Figure B.37). Le verre utilisé est préparé comme une encre de sérigraphie : 1g de poudre (verre 7315), 0,4g de liant, 2 gouttes de solvant. La principale difficulté vient des coefficients de dilatation entre les éléments (Tableau B.12) qui vont participer au scellement.

Matériaux	Coefficient de dilatation à 300°C - $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Si	2,6
Pyrex	3,25
Verre 7315	16
Phynox	15

Tableau B.12. Comparaison des coefficients de dilatation des différents matériaux composant la connexion HT

Dès les premiers essais aucune cassure du pyrex ou du silicium n'est observée alors que les coefficients de dilatation sont très éloignés. Au vu des dimensions et de la quantité de matière mise en jeu, les contraintes entre les différents matériaux ne sont peut-être plus des phénomènes majeurs comparés aux systèmes macroscopiques



Figure B.37. Microréacteur avec connexion métallique

Cependant, la mise en œuvre du scellement de ce capillaire n'est pas si simple.

Dans un premier temps, l'encre de verre a été déposée à l'entrée du microréacteur une fois le capillaire mis en place. Le système est ensuite séché à 100°C puis recuit à 600°C suivant le protocole développé pour les éléments chauffants. Après recuit, le microréacteur est bouché car le verre a pénétré par capillarité et il est venu colmater une partie du canal.

Pour éviter ce phénomène, il a donc fallu trouver une parade et déposer, avant le verre, un matériau qui ne pénètre pas par capillarité. Le choix du matériau s'est porté sur de l'encre platine, non pas du fait de sa nature, mais de part ses caractéristiques de viscosité à température ambiante. Ce platine est donc déposé à l'entrée du microréacteur et sur le capillaire. Le tout est séché à 100°C à l'étuve. Puis une encre de verre est à nouveau déposée et les protocoles de séchage et de recuit sont à nouveau appliqués.

Dans les deux cas, pour vérifier si un gaz peut circuler dans le microréacteur, et si cette connexion est étanche, le système est alimenté en gaz et plongé dans un récipient d'eau. Si aucune bulle n'est visible, ceci signifie que le microréacteur est bouché. Par contre s'il est possible d'observer des bulles sortant uniquement du capillaire, la connexion apparaît étanche.

De plus, les expériences réalisées lors de la mise en œuvre de la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane ont permis d'obtenir des bilans massiques de 95% ce qui globalement prouve que cette connexion haute température est étanche à la température de réaction de 370°C car cette valeur comprend le risque de fuites lié au montage.

La connexion capillaire métallique avec un collage verre apparaît donc comme la solution idéale pour toutes les applications haute températures et pour garder un système le plus compact possible.

B-III-3 Connexion au reste du système

Le microréacteur possédant maintenant sa propre connexion doit de plus être raccordé au reste du système.

Plusieurs essais ont été réalisés pour connecter le capillaire métallique de diamètre externe à un tube 1/16". Des premiers essais ont été réalisés en collant directement ces deux tubes. La colle araldite permet d'obtenir un raccord étanche mais ce système n'est ensuite pas démontable.

Aussi une autre solution a été mise en place. Elle utilise un raccord de l'entreprise UPCHURCH appelé Microtight Adapter qui a été conçu pour avoir un volume mort nul (Figure B.41). Ce système permet de raccorder directement des capillaires de 360 µm de diamètre extérieur à des tubes 1/16". Cette solution, facile d'utilisation, démontable a donc été choisie pour la connexion du microréacteur au reste du système. Cette connexion peut être utilisée jusqu'à 125°C et résiste à la pression jusqu'à 70 bars.



Figure B.38. Connexion Microréacteur-Macrosystème

CONCLUSION

La microsystème enzymatique a subi de nombreuses évolutions pour devenir un microréacteur :

- Des éléments chauffants ont été intégrés et caractérisés.

Dans la suite, la géométrie la plus utilisée, car la plus facile et rapide à mettre en œuvre, sera la grande résistance en créneaux qui recouvrera toute la surface du microréacteur. Ces éléments chauffants sont réalisés par sérigraphie et recuits à 600°C. Ils sont centrés sur la zone de réaction et les bords ne sont pas chauffés car sur le microréacteur (chapitre D) une zone d'évaporation a été conçue et une température plus faible est souhaitable pour avoir une évaporation correcte.

D'après les résultats obtenus avec la caméra infrarouge, la répartition de la température est homogène sur la zone de réaction et cette température diminue sur les bords.

- Les simulations réalisées pour travailler avec la connectique basse température ont montré qu'il était difficile d'avoir un gradient thermique suffisant entre le bord et le centre du microréacteur sans utiliser un système supplémentaire. Un système avec fluide caloporteur appelé « bloc de refroidissement » permet d'atteindre le gradient thermique voulu. Cependant sa consommation énergétique est importante puisque qu'une puissance de 45 W est nécessaire pour atteindre la température de réaction de 370°C pendant que l'entrée et la sortie du microréacteur sont à 150°C

Une connectique haute température a donc été développée pour des applications pouvant aller jusqu'à 500°C - 600°C, température limitée par l'emploi d'un capot verre. Cette connexion permet un gain de puissance important (35 W), et de garder un système compact, facile à manipuler. Par conséquent, la connectique basse température a été abandonnée sauf pour les premiers tests d'introduction du catalyseur par voie liquide dans un microréacteur.

Le microréacteur ne peut pas être utilisé tel quel pour des réactions catalytiques, il doit encore évoluer pour devenir un microréacteur catalytique avec l'insertion du catalyseur.

BIBLIOGRAPHIE

1. K.F. Jensen, *Microreaction engineering- is small better?* Chemical Engineering Science, 2001. **56**: p. 293-303.
2. S.D. Senturia, *Microsystem design*. Kluwer Academic Publishers, 2000.
3. M. Koch, A., Evans, A. Brunnschweiler, *Microfluidic Technology and Applications*, ed. Research Studies Press LTD. 2000. 321.
4. E. Lennon, *Microfluxmètre réalisé par des procédés de gravure et d'électrodéposition : vers une application à la microscopie thermique*, in *Centres de Recherches sur les Très Basses Températures*. 2003, Thèse Université Joseph Fourier-Grenoble 1. p. 139.
5. D.-J. Lee, B.-K., Ju, J. J. Kwang-Bae Lee and M.-H. Oh, *Effects of a hydrophilic surface in anodic bonding*. Journal Micromechanical Microengineering, 1999. **9**: p. 313-318.
6. G. Wallis, D.I., Pomerantz, *Field assisted glass-metal sealing*. Journal of Applied Physics, 1968. **40**: p. 3946- 3949.
7. M. de Labachellerie, *Techniques de fabrication des microsystèmes 2*, ed. Lavoisier. Vol. 330. 2004, chapitre V.
8. C. Alépée, *Technologies for High-temperature silicon microreactors*, ed. Hartung-Gorre. Vol. 12. 2001. 200.
9. L. Gmelin, *Die Legierungen des Platins: Legierungen mit Titan*. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, ed. Springer Verlag (Berlin). 1995.
10. S.L. Firebaugh, K.F., Jensen, M. Schmidt, *Investigation of high-temperature degradation of platinum thin films with an IN Situ resistance measurement apparatus*. journal of microelectromechanical systems, 1998. **7**(1): p. 128-135.
11. M. Kamionka, *Développement de systèmes multicapteurs et multivariables pour la mesure en continu de polluants atmosphériques*, in *SPIN/MICC*. 2005, Thèse Ecole des Mines de Saint Etienne. p. 226.
12. B. Rivière, *Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse. Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique*, in *SPIN/MICC*. 2004, Thèse Ecole des Mines de Saint Etienne. p. 227.
13. P. Boch, *Matériaux et Processus Céramiques*, ed. Hermes Science (Paris). 2001.
14. M. Monneraye, *Les encres sérigraphiables en microélectronique hybride: les matériaux et leur comportement*. Acta Electronica, 1978. **21**(4): p. 263-281.
15. Y. Chable, *Circuits hybrides à couches épaisses*. Monographies d'électronique. 1993: Masson.

16. H. Baudry, F., Francoville, *Encres sérigraphiables pour haute définition. Rhéologie et impression*. Acta Electronica, 1978. **21**(4): p. 283-295.
17. P. Hervé, *Mesure de l'émissivité thermique*, in *Technique de l'ingénieur*. 1989.
18. N.H. Menzler, M., Bram, H.P Bruchkremer, D. Stöver, *Development of a gastight sealing material for ceramic components*. Journal of the European Ceramic Society 23, 2003: p. 445-454.
19. FZK, *microsystème métallique*.
http://www.fzk.de/stellent/groups/imvt/documents/published_pages/en_imvt_25_30_index.php.
20. S.K. Ajmera, C., Delattre, M.A. Schmidt K.F. Jensen, *Microfabricated cross-flow chemical reactor for catalyst testing*. Sensors and Actuators, 2002. **B 82**: p. 297-306.
21. connexion upchurch, <http://www.upchurch.com/PDF/Lit/MicroFlow.pdf>.
22. R.B. Bird, W.E., Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, ed. Wiley. 1966.
23. F. Incropera, D., De Witt, *Fundamentals of heat and mass transfer*. Chapitre 9 Convection libre, ed. Wiley. 1990.
24. X. Ouyang, R.S., Besser. *Flexible Microreactor System for chemical research at moderate temperature*. in *SPIE*. 2003.
25. P. Boch, *Propriétés et applications des céramiques*, ed. Hermes Science (Paris). 2001.

CHAPITRE C

Du Microréacteur au Microréacteur catalytique

C- Du Microréacteur au Microréacteur catalytique

Dans la littérature sur les microréacteurs, deux types de catalyseurs sont présentés :

- le catalyseur dit « conventionnel » : métal supporté sur oxyde comme Pt/Al₂O₃
- le catalyseur issu des techniques de la microélectronique

Les catalyseurs conventionnels se trouvent sous deux formes :

- catalyseur réduit en poudre et utilisé sous forme de lit fixe.

Dans le cas des microréacteurs, ce système a été particulièrement utilisé et étudié avec le microréacteur transversal (cross flow) et le microréacteur en forme de T développé par le MIT [1, 2]

- enduction d'alumine puis imprégnation du métal

Cette technique est utilisée dans le secteur de la pétrochimie pour enduire les monolithes céramiques. Le savoir-faire est d'autant plus recherché que peu de laboratoires maîtrisent ces techniques. Dans la littérature, seule l'équipe du MIT a enduit des microréacteurs en silicium [3] mais des tests ont aussi été faits sur des tubes métalliques en particulier pour la réaction de vaporéformage du méthanol [4], et pour le dépôt de zéolithes dans des canaux métalliques [5].

Les catalyseurs issus de la microtechnologie, aussi bien métalliques qu'oxydes métalliques, constituent une autre voie de recherche. Ces catalyseurs sont des films minces réalisés par exemple par Chemical Vapor Deposition (CVD), par pulvérisation cathodique ou par évaporation sous vide. Ils ont l'avantage d'être facilement intégrables dans le processus de fabrication d'un microréacteur. Les propriétés catalytiques de ces dépôts sont actuellement mal connues par rapport aux catalyseurs conventionnels et la communauté scientifique du domaine de la catalyse semble partagée quant à leur efficacité.

Le chapitre C se divisera en deux parties :

- La première partie présentera un catalyseur issu de la microélectronique. Ce catalyseur est un film de platine qui a été caractérisé sur des plaques non microstructurées ainsi que dans les microréacteurs.
- La deuxième partie concernera l'étude du catalyseur platine supporté sur alumine, catalyseur le plus couramment utilisé pour la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane. Elle présentera les caractérisations effectuées sur la suspension d'alumine, le substrat et le dépôt.

C-I Platine pulvérisé

Le platine est déposé par pulvérisation cathodique [6, 7] au CEA-LETI sur des plaques de silicium et de silicium noir, silicium microstructuré, ainsi que dans les canaux des microréacteurs. Pour les plaques, seule une face du wafer est recouverte de métal. Pour les microréacteurs, seul l'intérieur du canal est recouvert de platine car sinon il serait difficile de le fermer en utilisant des techniques classiques de la microtechnologie. L'épaisseur de ce dépôt varie suivant les expériences réalisées.

C-I-1 Platine sur silicium

Une couche de 200 nm de platine a été dans un premier temps déposée sur des plaques de silicium non structurées. Puis au cours des expériences mettant en oeuvre la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane dans un macroréacteur, des épaisseurs de 5 nm, 10 nm, 20 nm ont été testées.

Généralement pour un catalyseur, il est très important d'avoir une grande surface développée pour augmenter l'efficacité du catalyseur. Ainsi le contrôle de la surface spécifique est essentiel en catalyse. Dans cette étude, la surface développée du catalyseur a été mesurée avec le procédé utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température qui est fondé sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète, puis en prenant en compte la taille de la molécule gazeuse adsorbée, de calculer l'aire de cette couche, et donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

Sachant que le silicium a une surface lisse et que par conséquent le platine sur silicium aussi, la surface BET est certainement très faible. Aussi pour mesurer cette surface, les essais ont été réalisés sous krypton avec la méthode 5 points (Analyseur ASAP 2000), méthode plus fine qu'avec l'azote. Cependant même avec le krypton, aucune surface BET n'a pu être déterminée avec cette technique. La surface est donc inférieure à 0.1 m²/g, limite inférieure de l'appareil utilisé. La surface de platine peut donc être assimilée à la surface géométrique du silicium qui est pour un 1/4 de wafer de 10 cm de diamètre de l'ordre de

$$S_{\text{géométrique}} = 0.0039 \text{ m}^2/\text{g}$$

C-I-2 Platine sur silicium noir

C-I-2-a) Silicium noir

Le silicium noir est un silicium microstructuré obtenu pour la première fois par une équipe à l'université de Harvard par gravure laser (Figure C.1). Ce silicium présente des pics régulièrement espacés et semble intéressant pour augmenter la surface spécifique d'un catalyseur par rapport à un dépôt sur du silicium plan.

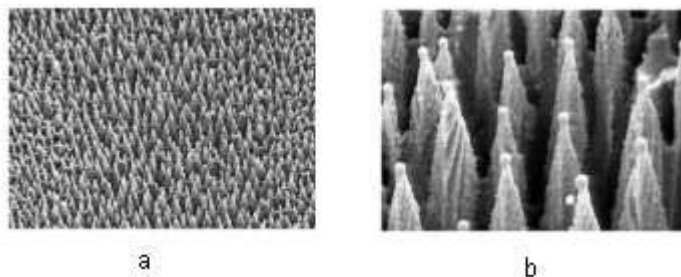


Figure C.1. Silicium noir de l'Université de Harvard
a) Vue générale d'un échantillon b) Agrandissement (MEB)

Le CEA-LETI a donc développé du silicium microstructuré non pas par gravure laser mais par le procédé de gravure profonde du silicium déjà utilisé lors de la réalisation des canaux du microréacteur (paragraphe B-I-2b). Cette rugosité provient en fait d'un excès de passivation au moment de la gravure. Les pics obtenus avec cette méthode sont moins réguliers que ceux fabriqués par gravure laser mais semblent aussi intéressants pour le domaine de la catalyse.

C-I-2-b) Platine sur silicium noir

Le silicium noir obtenu par le CEA-LETI est ensuite recouvert d'une couche de 200 nm de platine pulvérisé (Figure C.2b). Les pics de silicium ont une hauteur de 1,5 μm et sont arrondis à cause de l'importante épaisseur de métal déposée.

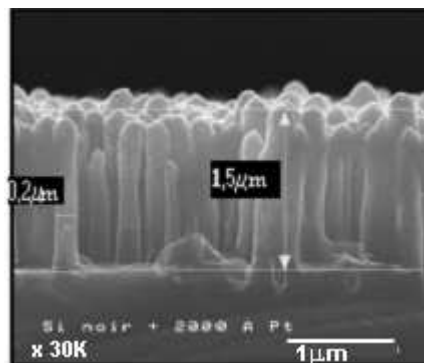


Figure C.2. Silicium noir avec Pt pulvérisé CEA-LETI (MEB)

Bien que présentant une surface certainement plus grande par rapport au dépôt sur silicium plan, comme précédemment, la surface spécifique n'est pas non plus mesurable pour le platine sur silicium noir avec la méthode BET 5 points sous Krypton. Il est aussi difficile de la calculer puisque, cette fois, la surface de silicium est microstructurée.

Par contre dans le chapitre D, il sera montré que la surface active du platine sur silicium noir est 10 à 20 fois supérieure à celle du platine sur silicium, ainsi la surface de platine exposée par mètre carré de silicium pourrait être évaluée à :

$$S_{\text{exposée Pt}} = 10 - 20 \text{ m}^2/\text{m}^2 \text{ Si}$$

Cette valeur laisse supposer une activité non négligeable pour les réactions catalytiques mises en jeu dans la suite de ces travaux.

C-I-3 Platine pulvérisé dans microréacteur

C-I-3-a) Platine dans les microréacteurs en silicium

Une couche de 200 nm de platine a également été déposée par pulvérisation cathodique dans les microréacteurs en silicium. Ce dépôt est une étape comprise dans le processus de fabrication du microréacteur. En fait la couche est pulvérisée avant d'ôter la résine qui a permis de réaliser la gravure profonde des plots. De cette façon, le platine est uniquement déposé dans le canal, et non sur le microréacteur en entier, ce qui empêcherait sa fermeture avec des techniques conventionnelles de la microtechnologie telles que le scellement anodique ou moléculaire.

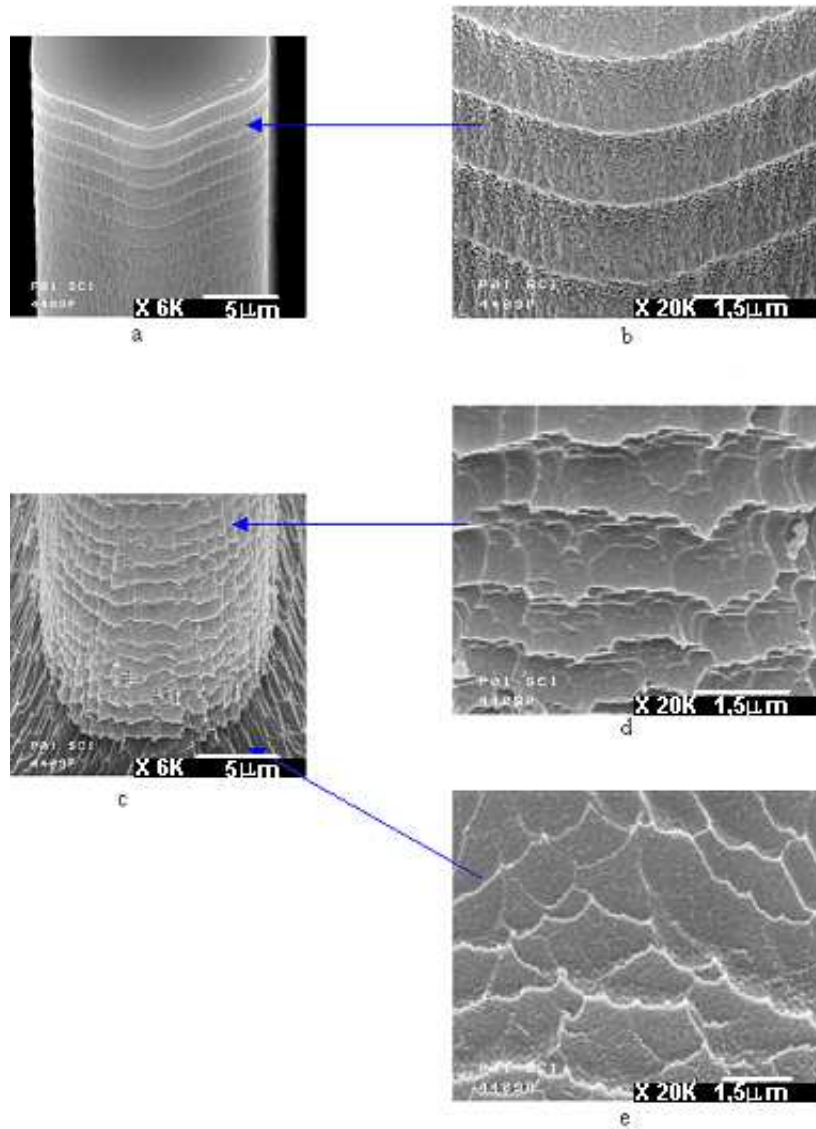


Figure C.3. Plot en silicium recouvert de 200 nm de platine pulvérisé (MEB)
a) Haut d'un plot b) Agrandissement du haut des plots x 20k c) Bas d'un plot et fond de gravure
d) Agrandissement bas d'un plot x 20k e) Agrandissement fond de gravure x 20k

La Figure C.3 montre des observations réalisées au MEB du platine dans un microréacteur en silicium. Les arcs de cercle, visibles sur les Figure C.3a et Figure C.3b, proviennent de l'alternance gravure/passivation du procédé Bosch mis en jeu pour la gravure (voir paragraphe B-I-2b). En fond de gravure, la rugosité des flancs et les motifs de fond de gravure sont aussi dus à la gravure utilisée (Figure C.3c à e).

Il est difficile de caractériser le platine pulvérisé sur les plots. Des observations avec la sonde EDX, qui permet de déterminer la présence d'un élément chimique, ont confirmé la présence de platine en fond de gravure mais pas sur les plots. Pour savoir si le platine est pulvérisé sur les plots du microréacteur, le microsystème a été recuit à 600°C. A cette température, le

platine présente une tendance à la coalescence. La Figure C.4b permet d'observer l'aspect granuleux du platine fritté et prouve donc que ce métal se dépose en haut des plots. Par contre, la Figure C.4c qui correspond au bas des plots ne permet pas de conclure sur la présence ou non de platine.

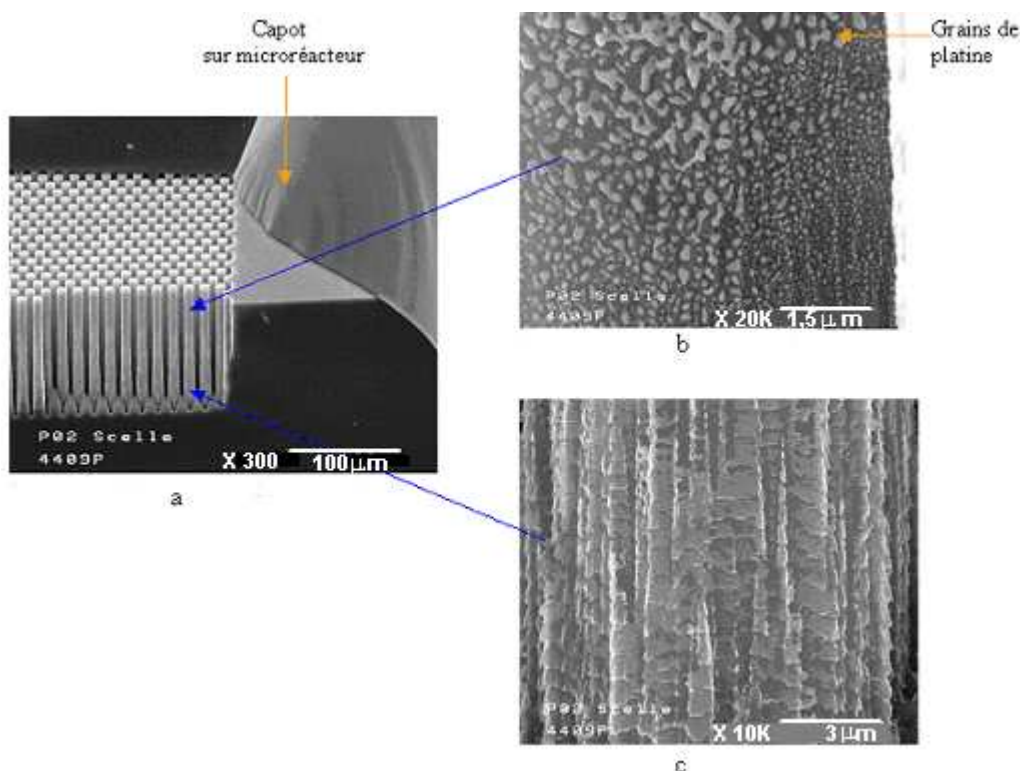


Figure C.4. Observation du platine dans un microréacteur après recuit à 600°C pendant 4h (MEB)
a) Vue générale du réacteur microstructuré x 300
b) Haut des plots frittage du platine x 20K c) Bas des plots x 10 K

C-I-3-b) Platine dans les microréacteurs avec silicium noir

La Figure C.5 permet de visualiser un plot ayant subi le procédé pour obtenir du silicium noir et recouvert d'un film de 200 nm de platine. Ce plot présente de nombreux trous d'environ 0.3 μm de diamètre tandis que le fond des canaux est recouvert de pics de silicium noir. Le silicium noir permet donc d'augmenter la surface spécifique des canaux des microréacteurs et pourrait avoir un aspect intéressant pour la catalyse.

Comme précédemment, il n'est pas possible d'observer directement le platine pulvérisé sur les plots du microréacteur. Mais il a été montré avec la Figure C.4 que le platine se dépose au moins en haut des plots et la sonde EDX a permis de constater que le platine recouvrait le fond des canaux.

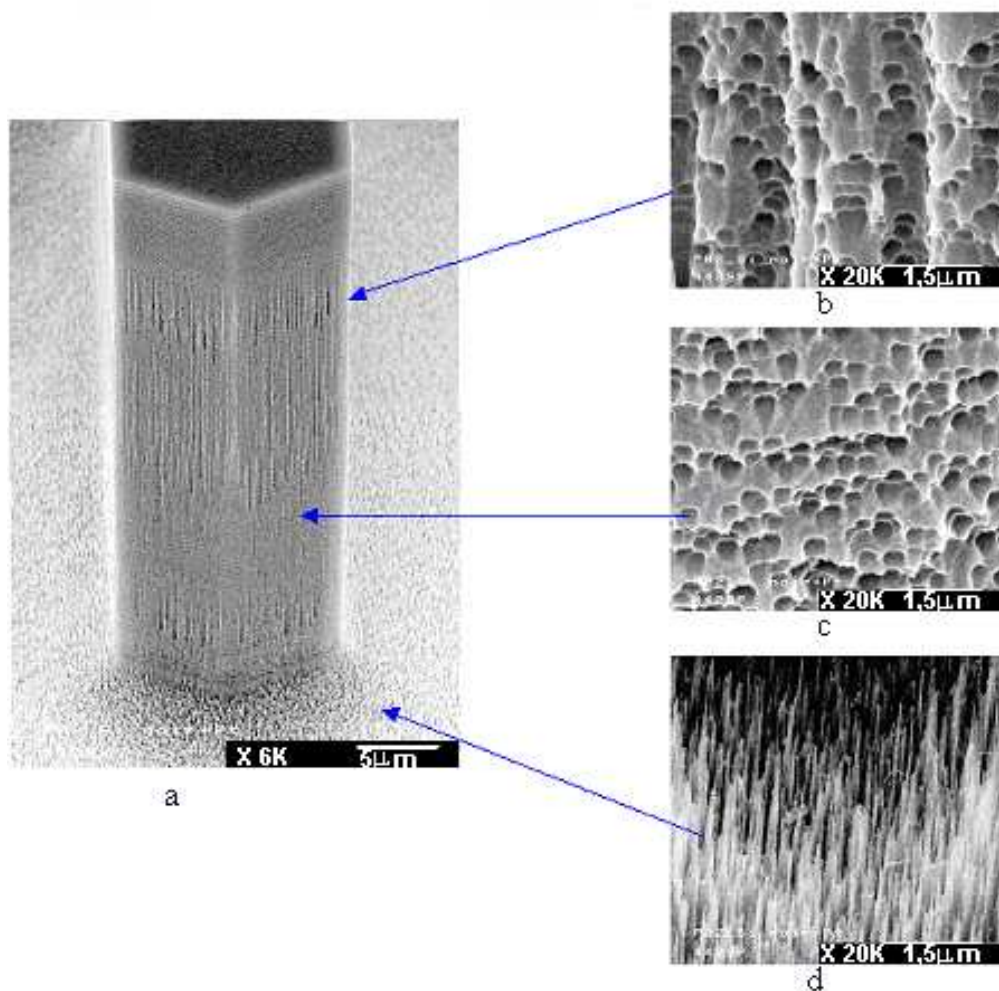


Figure C.5. Observations d'un plot en silicium noir recouvert de 200 nm de Pt (MEB)

a) Plot b) Agrandissement haut d'un plot b) Agrandissement milieu d'un plot c) Fond de gravure

C-II Enduction d'alumine et Imprégnation du platine

Le catalyseur couramment utilisé pour la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane est le platine supporté sur alumine. Aussi dans ce paragraphe, ce catalyseur réalisé par les méthodes classiques, à la différence du film de platine relevant de la microtechnologie et précédemment décrit, sera présenté. L'alumine utilisée est mise en suspension puis enduite sur un substrat silicium. Le platine est ensuite déposé sur l'alumine par imprégnation d'une solution d'acétylacétonate de platine dans le toluène.

Pour le dépôt d'alumine sur des plaques planes de silicium recouvertes de silice et dans les microréacteurs, plusieurs suspensions ont été testées. Ces suspensions sont présentées dans le Tableau C.1.

	Concentration	pH
Aluminium tri sec butoxide (Aldrich)	2 mol/L	4.5
Oxyde d'aluminium C (Aeroxide, Degussa)	20 g/L	2
		5
		9
Disperal (Boehmite, Sasol)	20 g/L	3
		9
	30 g/L	3

Tableau C.1. Différentes suspensions d'alumine

Pour simplifier la présentation de ces travaux, seuls les résultats pour la suspension d'alumine retenue, Disperal 20g/L pH=3, seront présentés par la suite.

C-II-1 Suspension d'alumine

C-II-1-a) Poudre

La suspension d'alumine est préparée par le Laboratoire du Génie des Procédés Catalytiques de Lyon, à partir de boehmite, γ -AlOOH fournie par l'entreprise Sasol.

Les particules de boehmite présentées (Figure C.6) sont assimilées à des grains sphériques et denses. Ainsi d'après la surface spécifique mesurée à partir des isothermes d'adsorption d'azote exploitées par la méthode BET, il est possible de déterminer le diamètre des particules pour cette poudre commerciale avec la formule :

$$D = \frac{6}{S\rho}$$

S : la surface spécifique mesurée avec la méthode BET

ρ : la densité de la poudre (γ -AlOOH $\rho=2.9 \text{ g/cm}^3$ et γ -Al₂O₃ $\rho=1 \text{ g/cm}^3$)

D'après le Tableau C.2, les tailles des grains pour la boehmite calculées à partir des surfaces spécifiques sont cohérentes avec les tailles des cristallites mesurées par les analyses de diffractions des rayons X. Ces cristallites ont donc un diamètre d'environ 10 nm.

	Méthode BET		DRX
	Surface spécifique	Diamètre des grains	Diamètre des cristallites
Boehmite	164 m ² /g ± 0.6	12 nm	10 nm
Alumine gamma (après calcination de la boehmite à 600°C)	142 m ² /g ± 0.8	42 nm	10 nm

Tableau C.2. Taille des cristallites de boehmite et de boehmite calcinée à 600°C pendant 4h sous air (alumine gamma)

Ces grains sont très poreux puisque les mesures de surfaces spécifiques donnent accès à la taille des cristallites. Par contre cette poudre composée de cristallites très fines a tendance à s'agglomérer ce qui conduit à avoir une distribution granulométrique très large. La photographie MEB (Figure C.6) de la poudre de boehmite présente des particules dont la taille varie entre 1 µm et 50 µm ce qui confirme la grande dispersion en taille de cette poudre.

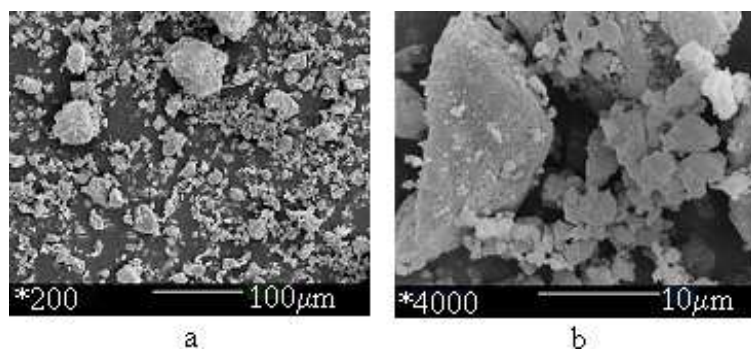


Figure C.6. a) Poudre brute Boehmite b) Agrandissement (MEB)

L'alumine gamma est très utilisée en catalyse car elle présente une grande surface spécifique, ce qui est favorable à la dispersion de la phase active. Aussi pour obtenir à partir de ce précurseur d'alumine de l'alumine gamma, la préparation est calcinée à 600°C pendant 4h sous air selon le protocole mis au point par le Laboratoire du Génie des Procédés Catalytiques. D'après la Figure C.7 [8], cette température correspond au début de la transformation de la boehmite en γ -alumine. Aussi pour vérifier que cette température de calcination est bien adaptée, des expériences de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur la poudre brute et sur la poudre calcinée à 600°C pendant 4h sous air. La Figure C.8a montre des pics fins représentatifs du diagramme de la boehmite. La Figure C.8b permet

d'observer des pics plus larges significatifs d'une poudre mal cristallisée. Ces pics correspondent à de l'alumine gamma. Ainsi les diagrammes DRX (Figure C.8) permettent de conclure qu'à partir de la poudre de boehmite commerciale, de l'alumine gamma est obtenue après calcination à 600°C.

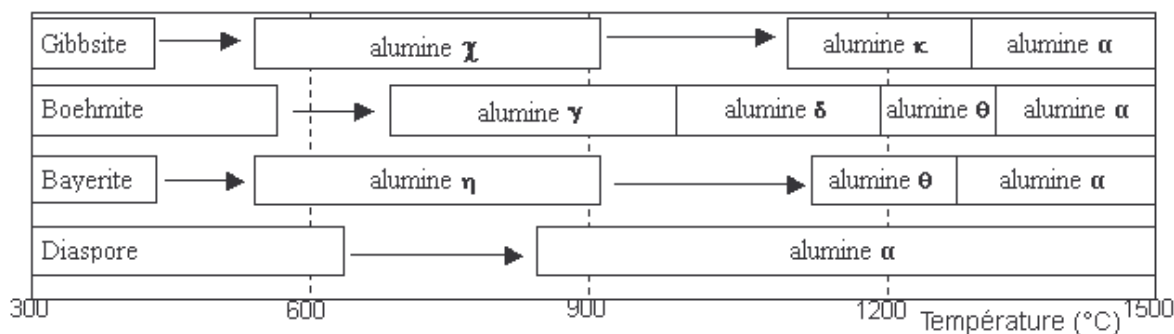


Figure C.7. Diagramme de stabilité thermique des alumines de transition [8]

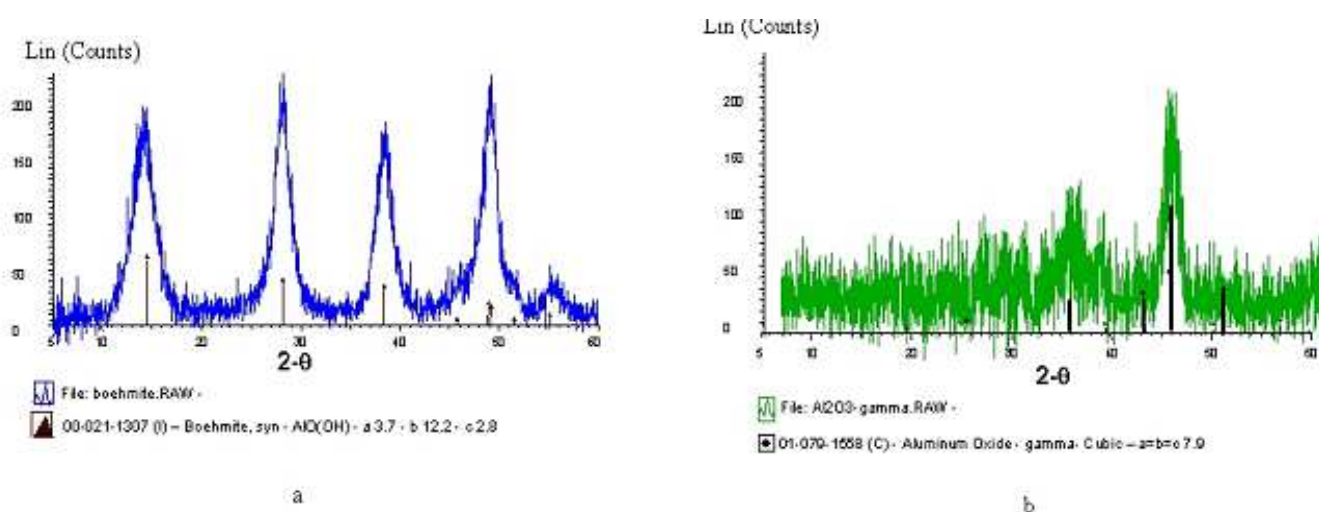


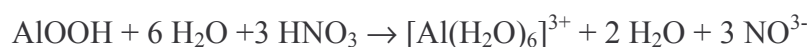
Figure C.8. Diagramme DRX a) Poudre brute γ -AlOOH b) Poudre calcinée à 600°C γ -Al₂O₃

A partir de cette même poudre calcinée, des mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées (Tableau C.2). La surface spécifique obtenue pour la poudre de boehmite calcinée a légèrement diminué par rapport à la poudre de départ de boehmite. Cette diminution montre que la poudre s'est densifiée et que le diamètre des grains devrait donc augmenter. La taille des grains de l'alumine gamma calculée à partir de la formule utilisée pour déterminer celle de la boehmite (Tableau C.2), donne un diamètre de 42 nm alors que la taille des cristallites obtenue par l'analyse DRX donne un diamètre de 10 nm. Ceci montre que la poudre ne s'est que légèrement densifiée à la température de 600°C pendant 4h puisque la taille des

cristallites de la boehmite calcinée, obtenue à l'analyse DRX est identique à celle de la poudre brute.

C-II-1-b) Suspension

Cette poudre a la propriété de se disperser une fois mise en solution dans de l'eau et un acide monovalent tel que l'acide nitrique (Tableau C.3). La consommation de l'acide a été associée dans la littérature à la fois à la dissolution et à la dispersion de la boehmite [9]. Cet acide permet de former des polycations par une dissolution partielle de la surface de la boehmite suivant la réaction :



Ces polycations s'adsorbent à la surface des particules ce qui crée des répulsions électrostatiques entre les particules conduisant à la dispersion de la boehmite dans la solution [9]. Les agglomérats sont ensuite cassés en utilisant un mélangeur (Ultra Turrax) pendant quelques minutes.

La mesure de surface spécifique de la poudre calcinée à 600°C et de la suspension calcinée à 600°C puis réduite en poudre a permis de déterminer la taille des grains (Tableau C.3). La taille des grains obtenue après calcination de la suspension est inférieure à celle de la poudre calcinée. Cette différence peut provenir de la préparation de la suspension avec l'ajout d'acide nitrique et l'utilisation du mélangeur qui vise à casser les agglomérats conduisant ainsi à des tailles plus faibles de grains par rapport à la poudre calcinée.

	Méthode BET	
	Surface spécifique	Diamètre des grains
Après calcination de la boehmite à 600°C	142 m ² /g	42 nm
Après calcination de la suspension à 600°C	200 m ² /g	30 nm

Tableau C.3. Taille des cristallites de la boehmite et de la suspension calcinées

Dans cette suspension de l'urée est ajoutée. L'urée a pour but de générer des pores lors de la calcination par un dégazage de CO₂ et de NH₃ et donc d'augmenter la surface spécifique de l'alumine [10] selon la réaction suivante :



C-II-1-c) Charge de surface

La suspension a été principalement caractérisée par la charge de surface de ses particules en mesurant son potentiel zêta avec un acoustophoromètre. Le principe de cette méthode est détaillé dans l'Annexe 1. Ces expériences ont été réalisées à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges (E.N.S.C.I.).

- **Préparation des suspensions testées**

L'acoustophoromètre nécessite des suspensions fortement concentrées (par rapport aux suspensions 20g/L utilisées pour l'enduction des microréacteurs) pour fonctionner efficacement. Aussi dans cette étude, une suspension contenant 5% de boehmite en masse a été préparée. Cette suspension contient au départ de l'eau et de la boehmite. Elle a été homogénéisée avec une sonde à ultrason pendant 30 min, puis a été versée dans le récipient de l'acoustophoromètre. Dans la suspension, du nitrate de sodium de concentration 10^{-2} mol/L a été ajouté pour que la variation de conductivité ne soit pas trop importante au cours de la manipulation car une forte conductivité a tendance à abaisser le signal ce qui conduirait à fausser les résultats pendant le balayage en pH.

Deux suspensions ont été préparées, l'une servant à l'étude du côté des pH acides et l'autre du côté des pH basiques. Deux suspensions sont nécessaires pour faire cette étude, car si la même suspension est utilisée pour balayer toute la zone de pH :

- vers les pH très acides, le produit peut se dissoudre ce qui conduit en remontant vers les pH basiques à ne plus doser la suspension de départ
- de plus même si cette dissolution n'est pas atteinte, le dosage de la suspension comprend à la remontée en pH celui de l'acide, en plus de l'alumine

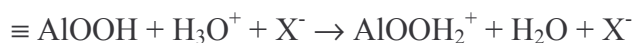
Pour les pH acides, de l'acide nitrique concentré à 1 mol/L a été utilisé puisqu'il est préconisé pour la dispersion de l'alumine. Pour les pH basiques, le choix s'est porté sur la potasse, mais cette solution aqueuse basique a tendance à conduire à une gélification de la suspension. Aussi en prenant en compte les résultats de la littérature sur l'étude des charges de surface de l'alumine, un deuxième choix a été de prendre de la soude concentrée à 1 mol/L [11]. L'effet des cations monovalents comme coagulant diminue de la façon suivante [11] : $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Cette comparaison obtenue en considérant la taille et la polarité des ions, prouve qu'avec un cation sodium, l'alumine aura moins tendance à coaguler qu'avec un cation potassium. De plus suivant Greenwood [12], des expériences avec la soude ont donné des systèmes faiblement floculés, en comparaison à celles réalisées avec de l'ammoniaque ou

de la potasse. Plusieurs expériences effectuées avec cette base ont montré qu'elle était adaptée à la suspension étudiée.

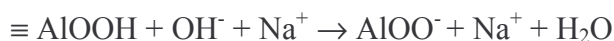
- **Résultats**

La Figure C.9 représente le potentiel zêta en fonction du pH pour la boehmite utilisée. Le pH naturel de cet hydroxyde d'alumine dans l'eau est de 6. Au pH de 8.2, les charges de surface positives et négatives des particules sont en nombre égal. Les surfaces apparaissent alors globalement neutres. [13] ce qui conduit à un système instable et la suspension a tendance à sédimenter. Ce pH correspond au point isoélectrique noté PIE. Pour réaliser une suspension stable, il faut s'éloigner de ce point et avoir un potentiel zêta le plus élevé possible.

Pour les $\text{pH} < 8.2$, le potentiel zêta est positif ce qui correspond à des surfaces de particules chargées positivement car il y a formation de AlOOH_2^+ suivant la réaction :



tandis que pour les $\text{pH} > 8.2$, le potentiel zêta est négatif puisqu'il y a formation de AlOO^- suivant :



Cette boehmite se disperse normalement dans de l'eau acidifiée avec de l'acide nitrique ce qui est confirmé par la courbe de la Figure C.9 car le potentiel zêta augmente. Pour des $\text{pH} < 3$, ce potentiel augmente brusquement, la suspension commence donc à être bien dispersée et plus stable que précédemment. C'est à ce pH que les suspensions sont préparées, car comme il a été déjà mentionné c'est loin du point isoélectrique que les suspensions sont généralement stables.

Le potentiel du côté des pH acides reste relativement bas ce qui laisse supposer un problème de la stabilité de la suspension. La valeur du potentiel zêta est souvent corrélée à la stabilité de la suspension. A température ambiante, une valeur absolue supérieure à 40 mV permet d'assurer une stabilisation électrostatique satisfaisante [14]. Or dans le cas présenté le potentiel zêta est inférieur à 40 mV ce qui laisse supposer des évolutions de la suspension de boehmite utilisé.

Pour les $\text{pH} < 2$, le potentiel diminue car la boehmite se dissout, entraînant l'apparition d'ions Al^{3+} qui vont augmenter la conductivité et donc abaisser le signal du potentiel zêta.

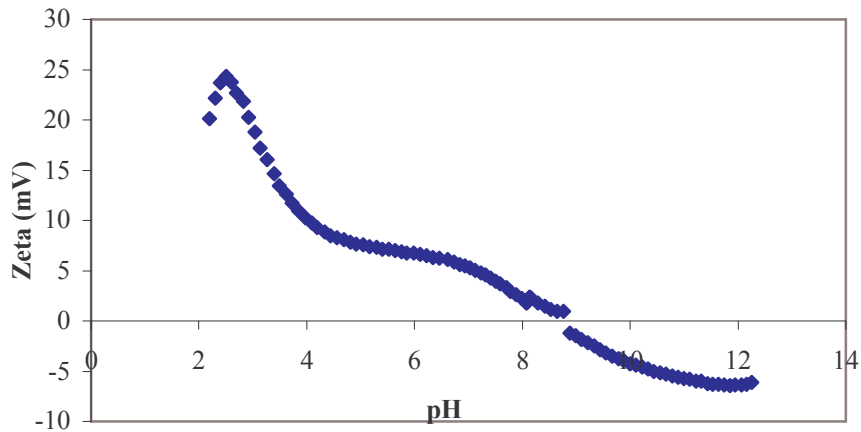


Figure C.9. Potentiel zêta en fonction du pH pour la boehmite

Les expériences de mesure de potentiel zêta pour la suspension de boehmite ont été faites à des concentrations 2.5 fois plus importantes que les suspensions utilisées pour enduire les microréacteurs. Aussi ces expériences ont été réalisées essentiellement pour comprendre le comportement de la suspension et les résultats sont à prendre à titre comparatif.

Dans cette étude, l'enduction se fait sur un wafer en silicium recouvert d'un film de silice. Aussi pour essayer de mieux comprendre les phénomènes d'accrochage entre la silice déposée sur le wafer de silicium et l'alumine, il est intéressant de connaître non seulement les charges de surface de l'alumine mais aussi celles du wafer. Dans la littérature, le potentiel zêta d'un wafer de silicium recouvert de silice a été mesuré avec un appareil développé spécialement pour les couches minces, par l'entreprise Anton Paar [15]. Il en résulte que le PIE de la surface de silice se situe autour de 4, et que la charge de surface pour un $\text{pH} > \text{PIE}$ est négative alors qu'elle devient positive pour un $\text{pH} < \text{PIE}$ (Figure C.10).

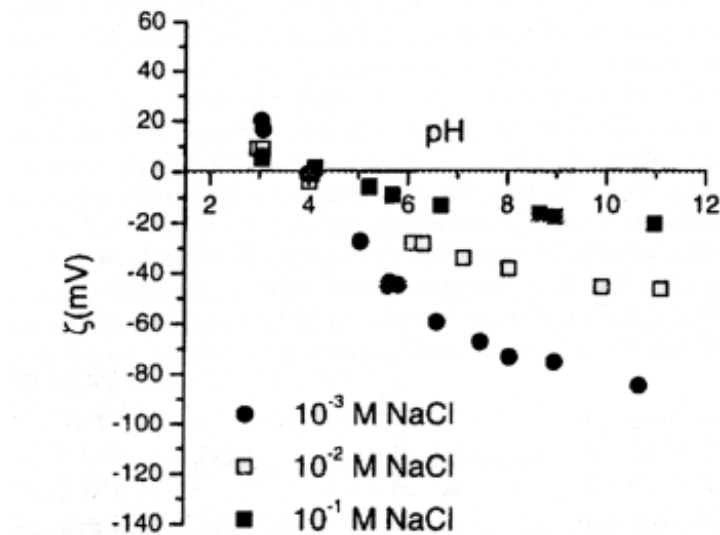


Figure C.10. Potentiel zêta en fonction du pH pour un wafer de silicium recouvert de silice [15]

Ces résultats confirment la nécessité de l'ajout d'acide nitrique jusqu'à un pH compris entre 2 et 3 puisque c'est à ce pH que la boehmite est la plus dispersée. De plus à ce pH, les particules seront donc chargées positivement et pour favoriser l'accrochage entre la suspension et le substrat, le wafer devra être chargé négativement et ainsi avoir un pH supérieur à 4.

C-II-1-d) Evolution de la suspension

En mesurant le pH de différentes suspensions à différentes dates, il a été constaté que les suspensions évoluaient au cours du temps. La Figure C.11 reporte les résultats obtenus pour des suspensions préparées à des dates différentes. En effet, une suspension juste préparée a un pH ajusté à 2 - 3, comme il a été mentionné précédemment. Deux à cinq mois plus tard, le pH des suspensions a augmenté jusqu'à atteindre un pH de 4.

Ainsi en décembre 2004, la suspension la plus ancienne datant de 2002 avait un pH final de 6.

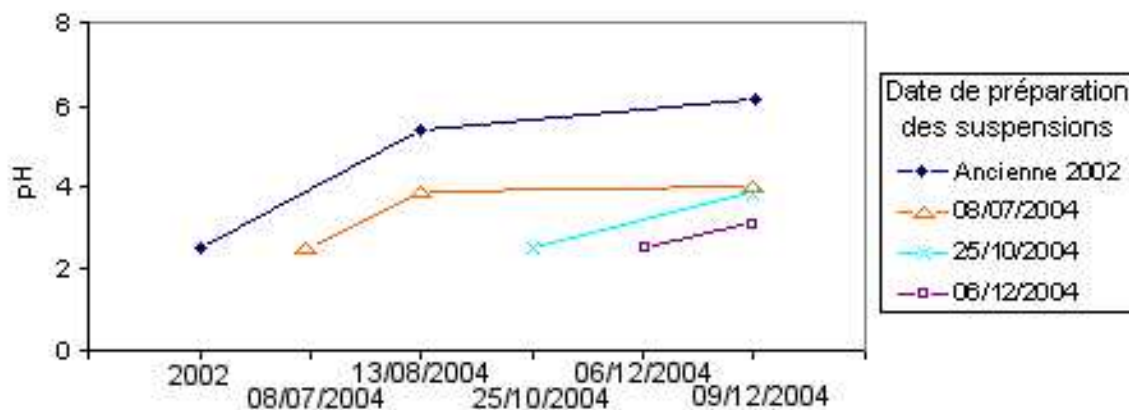


Figure C.11. Evolution du pH en fonction de l'âge de 4 suspensions de boehmite concentrées à 20 g/L

De plus, que les suspensions soient préparées avec un acide ou une base ou encore qu'elles soient concentrées à 20 g/L ou à 30 g/L, l'augmentation du pH en fonction du temps est aussi visible (Figure C.12).

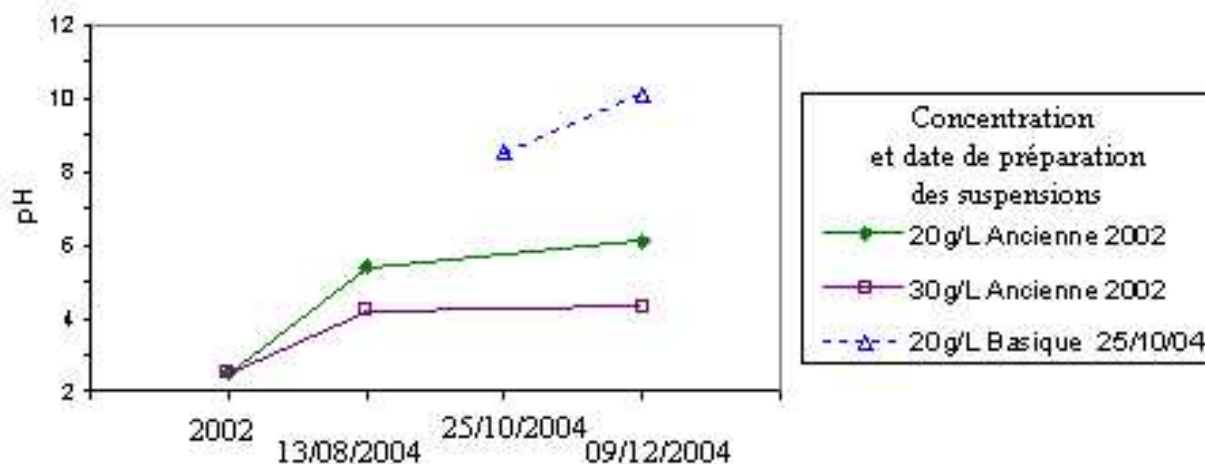


Figure C.12. Evolution du pH en fonction de l'âge de 3 suspensions

Cette évolution des suspensions est mise en évidence par l'augmentation de pH, mais aussi par la variation de la viscosité. La Figure C.13 présente une expérience réalisée le 7/12/2004 sur la mesure de viscosités pour des suspensions préparées à des dates différentes en fonction de leur âge.

La viscosité de ces suspensions qui se comportent comme des fluides newtoniens reste constante autour de 1.1 mPa.s pendant quelques mois pour atteindre au bout de 2 ans une viscosité de 2.5 mPa.s. Ainsi non seulement le pH des suspensions augmente mais aussi leur viscosité en fonction de leur vieillissement.

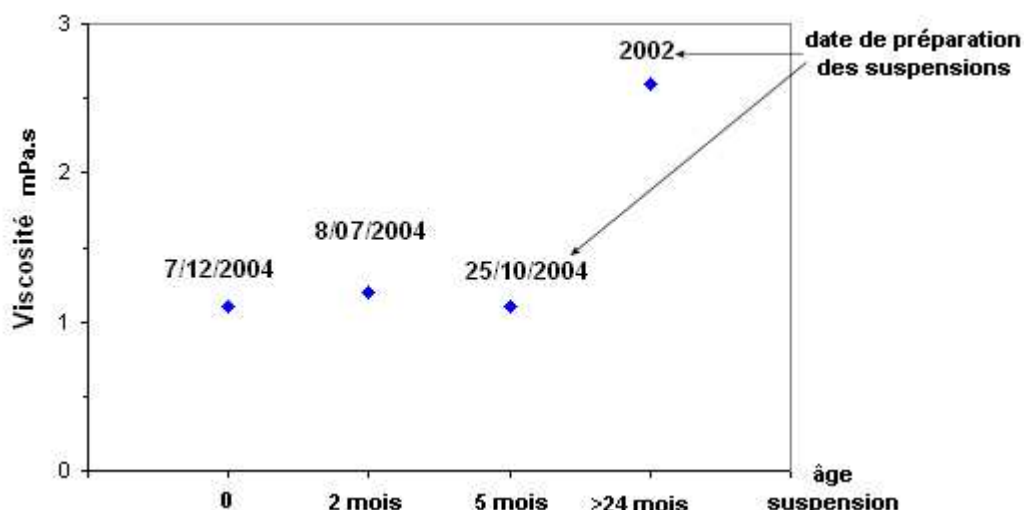


Figure C.13. Evolution de la viscosité en fonction de l'âge de 4 suspensions et de la date de préparation de ces suspensions de boehmite concentrées à 20 g/L

Ainsi le pH augmente car la peptisation de la boehmite qui correspond à la formation de liaison Al-O-Al dans la suspension continue lors du vieillissement de la suspension. De plus la formation de longues chaînes Al-O-Al [16] conduit à la formation d'un gel qui induit une augmentation de la viscosité de la suspension. En conséquence le potentiel zêta varie aussi car cette formation de chaînes entraîne une diminution de charges au sein de la suspension.

Il est donc nécessaire de suivre au mieux les suspensions afin de maîtriser la reproductibilité du dépôt.

Comme il va être montré plus tard, des problèmes de reproductibilité lors de la mise en œuvre de l'enduction ont été rencontrés. Aussi, les études sur les charges de surface, le pH et la viscosité ont été réalisés en cours de thèse justement pour essayer de maîtriser ces évolutions de suspensions.

C-II-2 Support à enduire

La suspension employée pour enduire les microréacteurs étant aqueuse, les microréacteurs ont été préoxydés pour obtenir une couche de silice en surface plus hydrophile que le silicium. De plus, les premiers tests d'enduction réalisés sur des microréacteurs en silicium non préoxydés ont montré que l'alumine n'adhérait pas aux parois des piliers. Par conséquent, toute l'étude sur l'enduction d'alumine a été faite sur des substrats en silicium oxydés par voie humide pour obtenir un film de silice.

C-II-2-a) Prétraitement du silicium

Pour que la suspension de boehmite adhère au silicium recouvert de silice, la surface de cette silice doit être prétraitée pour obtenir des groupements silanols $-OH$ à sa surface. Pour cela, plusieurs prétraitements peuvent être utilisés :

- soit un prétraitement qui consiste en un plasma oxygène 600W – 2 min (machine Plassys MDS 150, 165 mTorr de O_2)
- soit un prétraitement chimique à l'aide de solutions basiques : Brown (1g de soude + 4mL éthanol + 3mL eau) ou $NH_4OH / H_2O_2 / H_2O$ en proportion 1/1/5, ou encore à l'aide d'une solution acide : H_2SO_4 / H_2O_2 en proportion 1/2

Ce prétraitement consiste à laisser tremper les échantillons dans la solution pendant 2h dans un bécher. La Figure C.14 met en évidence les différentes espèces formées suivant le traitement par des solutions acides ou basiques.

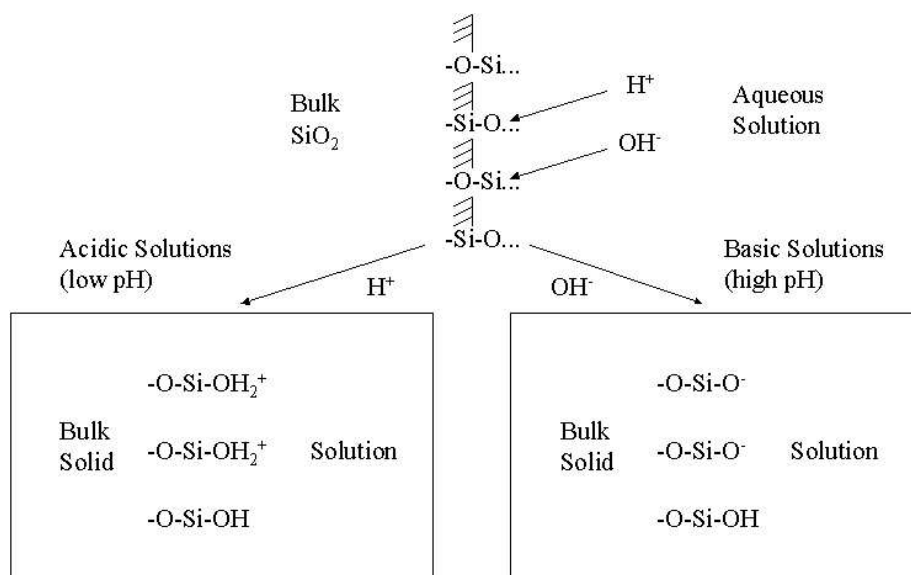


Figure C.14. Charge de surface développée sur SiO_2 immergé dans différentes solutions [17]

Pour vérifier la présence de groupements silanols à la surface des substrats recouverte d'un film de silice, une analyse infrarouge appelée MIR (Multiple Internal Reflection -voir Annexe 2) a été mise en oeuvre par le CEA-LETI [18-20]. Ces résultats issus de la littérature sont présentés dans le paragraphe suivant.

Dans la Figure C.15 obtenue par Rochat et al., le plasma oxygène, le prétraitement appelé « Brown » ($NaOH$, C_2H_5OH , H_2O) rincé avec ou sans tétrahydrofurane (THF) et le traitement acide (HCl , CH_3OH , H_2SO_4) sont comparés en terme de formation de nature de $-OH$ et de quantité à la surface de la silice.

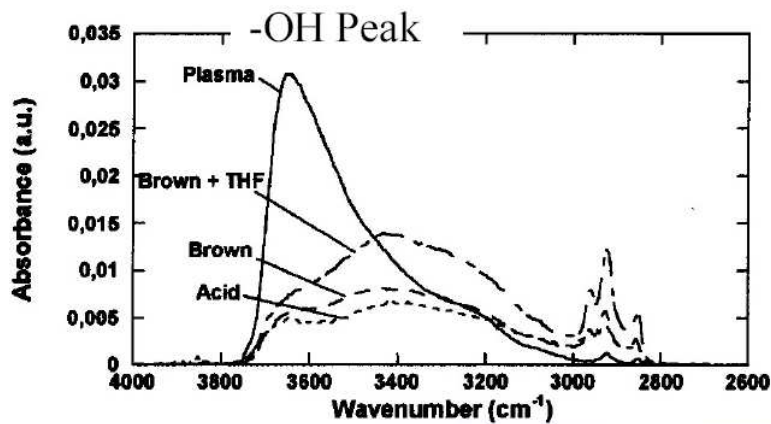


Figure C.15. Spectre obtenu avec le MIR pour la caractérisation des –OH sur Si+SiO₂ pour une distance de propagation de 3 cm [18]

La zone comprise entre les nombres d'onde 3000 et 3600 cm⁻¹ est caractéristique des groupements –OH. Trois groupements hydroxyles ont été répertoriés par Rochat et al :

- un groupement vers 3260 cm⁻¹ caractéristique de l'eau
- un groupement vers 3450 cm⁻¹ caractéristique de la liaison Si-OH_I. L'atome d'hydrogène de ces liaisons interagit avec d'autres groupements hydroxyles ou des H₂O.
- un groupement vers 3650 cm⁻¹ caractéristique de la liaison Si-OH_{II}. La présence de ce groupement –OH_{II} qui correspond à des silanols isolés favorise, selon Rochat et al, l'accrochage de chaînes d'autres molécules. Ainsi le traitement qui conduira à obtenir le plus de OH_{II} sera le plus favorable pour la fixation de molécules sur la silice.

L'absorbance (ABS) obtenue dans l'expérience est linéairement dépendante de la distance de propagation du faisceau infrarouge dans l'échantillon (distance notée Z). La pente de cette droite d'après la formule suivante est directement proportionnelle à la concentration C_s de chaque type de liaisons –OH [18] :

$$ABS = \frac{\sigma C_s \gamma}{2,3e \tan(\theta_{Si})} Z$$

σ absorption

C_s densité absolue de surface des espèces absorbées

γ facteur de sensibilité

e épaisseur du substrat 500 μm

θ angle de réflexion interne $\theta = 36^\circ$

Bien que σ ne soit pas bien déterminé pour les liaisons étudiées, cette formule permet d'estimer la concentration de ces espèces silanols à partir de la pente de la droite $ABS=f(Z)$.

Le Tableau C.4. reporte les pentes de la droite $ABS=f(Z)$ calculées pour les différents silanols en fonction du prétraitement effectué. Le traitement plasma favorise le plus la formation de groupements silanols isolés. Il semble donc le plus efficace pour former des silanols $Si-OH_{II}$ qui favorisent l'accrochage entre le wafer et des molécules extérieures.

	Position cm^{-1}	Plasma O_2	Brown	Brown+THF	Acide
$Si-OH_{II}$ (Si-OH isolé)	3650	9.5	1	1.7	1
$Si-OH_I$ (interaction des H avec H_2O ou d'autres OH)	3450	4.5	1.4	3.4	1.7
H_2O	3260	1.6	0.3	2.8	1

Tableau C.4. Pente de la droite Absorbance en fonction de la distance de propagation Z en $10^{-3} cm^{-1}$ [18]

C-II-2-b) Angle de mouillabilité

L'angle de mouillabilité mesuré avec l'appareil Digidrop GBX (voir Annexe 3) rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et dépend des interactions entre le liquide et le solide. Ainsi plus l'angle est faible, plus le liquide est considéré comme mouillant la surface, ce qui traduit un niveau de liaisons chimiques importantes entre le liquide et le solide. Dans le cas étudié, cette technique va permettre de vérifier quel est le prétraitement le plus approprié pour que la suspension s'étale et adhère sur la surface du substrat.

Pour cela une goutte de suspension est déposée sur la surface solide plane de la silice, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est donc appelé angle de contact (θ) ou angle de mouillabilité [21] (Figure C.16).

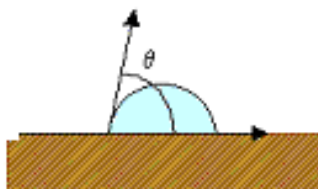


Figure C.16. Angle de contact [21]

La Figure C.17 représente l'angle de contact entre la suspension et la silice. Les échantillons ont été prétraités avec la solution basique appelée Brown. Chaque échantillon a été laissé un

temps défini dans cette solution de prétraitement, puis rincé et séché, avant d'être placé sur l'appareil pour effectuer une mesure. Cette expérience a été réalisée pour deux séries d'échantillons d'où les deux courbes présentées. Dans les deux cas, l'angle de mouillabilité sans prétraitement de la silice est au départ de l'ordre de 44° , et décroît rapidement jusqu'à 20° après 30 min de prétraitement et se stabilise vers cette valeur. Cette Figure C.17 montre donc une très bonne reproductibilité des résultats puisque les deux séries d'échantillons se comportent de la même façon.

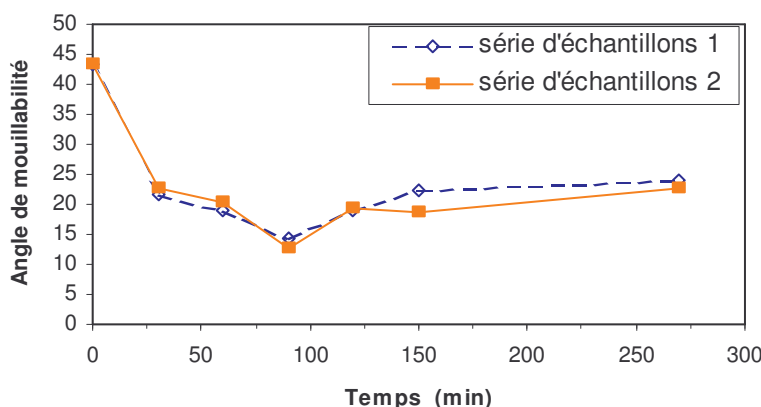


Figure C.17. Angle de contact entre la silice et une suspension de boehmite
Influence du temps de prétraitement avec une solution Brown

Une autre série d'expériences (Figure C.18), toujours en fonction du temps de prétraitement des échantillons, a été réalisée pour faire un agrandissement de la zone entre 0 et 30 min. Il en résulte que même un prétraitement de quelques secondes suffit à activer les silanols à la surface de la silice. La mesure de l'angle de contact a été faite comme précédemment directement avec la suspension de boehmite, mais aussi avec de l'eau. Pour l'eau, l'angle de contact n'est plus mesurable dès que l'échantillon est prétraité ce qui signifie que ce prétraitement rend la surface de la silice très hydrophile. Pour la suspension, comme avec l'eau, dès quelques secondes de prétraitement, l'angle de contact descend à 20° et se stabilise autour de cette valeur.

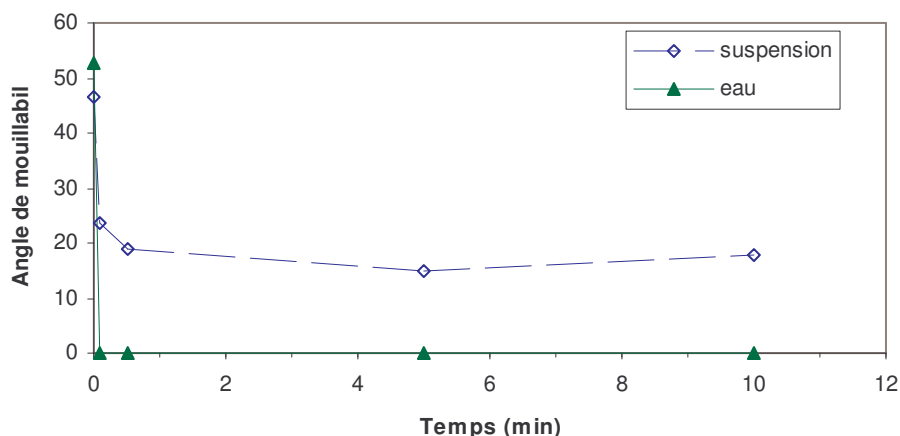


Figure C.18. Angle de contact entre la silice et une suspension de boehmite ou de l'eau
Influence du temps de prétraitement avec une solution Brown pour des temps courts inférieurs à 10 min

Ainsi ce prétraitement de type Brown est très efficace pour activer les groupements $-OH$ à la surface et favoriser l'étalement de la suspension sur la silice

D'autres solutions comme la solution basique de $NH_4OH / H_2O_2 / H_2O$ et la solution acide de H_2SO_4 / H_2O_2 permettent aussi de former des groupements silanols à la surface de la silice et ont donc été testés. Les résultats obtenus pour ces deux prétraitements sont reportés sur la Figure C.19. Ils montrent que la solution basique à base d'ammoniaque a un comportement similaire au traitement avec la solution Brown. Par contre, il est nécessaire avec la solution acide de laisser les échantillons plus longtemps dans la suspension pour activer les $-OH$ à la surface. Ainsi au bout de 2h de prétraitement avec la solution acide, un angle de 16° est obtenu alors que 10 min sont nécessaires pour obtenir ce même angle avec la solution basique.

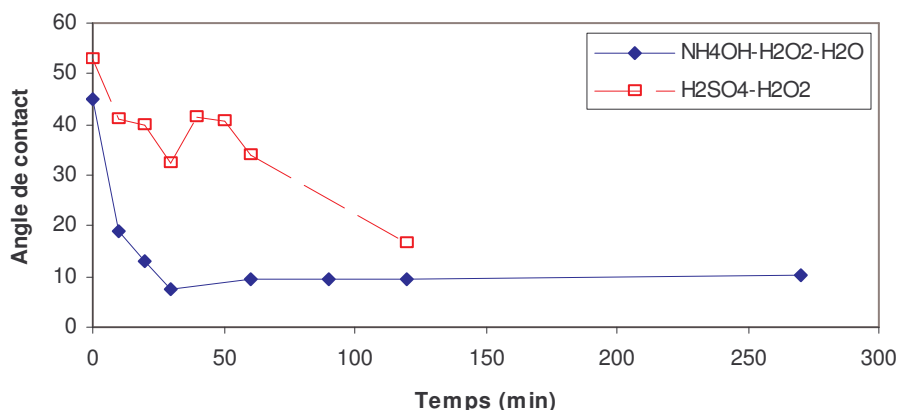


Figure C.19. Angle de contact prétraitement $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
Influence du temps de prétraitement avec une solution de $\text{NH}_4\text{OH} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$

Les expériences réalisées avec un prétraitement plasma montrent qu'avec la suspension l'angle de contact n'est plus mesurable. Ceci confirme les résultats de la Figure C.15 qui montre un fort pic $-\text{OH}$ pour le plasma par rapport au traitement Brown. Le prétraitement plasma sera donc privilégié par rapport aux autres modes de prétraitements. Cependant, dans le cas par exemple, de dépôt en microréacteurs fermés où ce prétraitement ne peut pas être utilisé, le prétraitement avec la solution Brown sera choisi. Ce dernier semble plus efficace que le prétraitement avec la solution acide $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ et est moins dangereuse à manipuler que la solution basique $\text{NH}_4\text{OH} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$.

C-II-2-c) Épaisseur de la couche de silice

Pour déterminer si l'épaisseur de la silice déposée sur le silicium a une influence sur l'épaisseur du dépôt, des expériences ont été réalisées en contrôlant l'épaisseur du dépôt à l'aide d'un profilomètre disponible au CEA-LETI. Les suspensions utilisées pour cette expérimentation sont des suspensions précédemment utilisées avec d'une part la suspension qui date de 2002 à un pH de 6 (âge > 24 mois), et d'autre part la suspension préparée le 25/10/2004 avec un pH de 4 (âge 2 mois). Les échantillons de silicium non microstructurés sont recouverts de silice par voie humide. Cette silice a une épaisseur de 0.1 μm , de 1 μm ou de 3 μm puis les échantillons sont prétraités avec un plasma oxygène. Un masque en PDMS (polydiméthylsiloxane) est alors déposé afin de disposer d'une marche sur l'échantillon et de pouvoir mesurer, par la suite l'épaisseur du dépôt. La plaque de silicium recouverte de silice

est trempée dans la suspension, puis l'échantillon est séché à l'étuve à 100°C. Le masque de PDMS est retiré et les échantillons sont calcinés à 600°C pendant 4h.

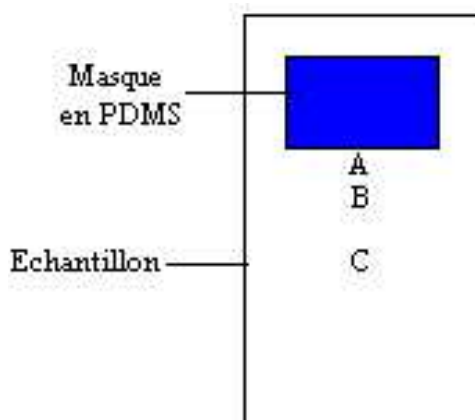


Figure C.20. Schéma d'un échantillon pour la mesure de l'épaisseur de la couche d'alumine

Quelle que soit l'épaisseur de la couche de silice, le profil d'épaisseur montré sur la Figure C.21 est caractéristique de tous les échantillons.

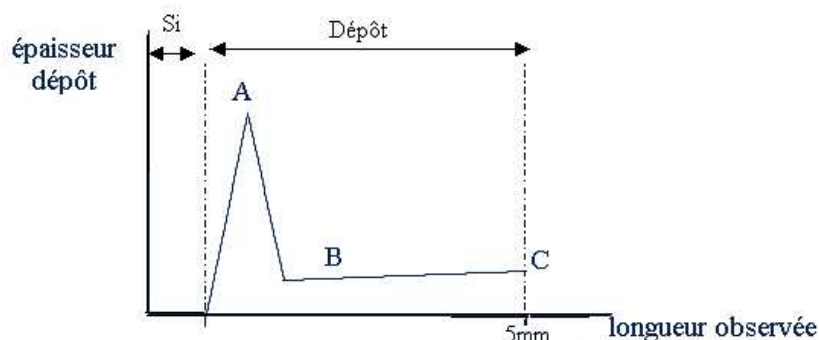


Figure C.21. Profil de l'épaisseur du dépôt

Le contact entre le cache de PDMS et la suspension a créé une marche dont l'épaisseur est notée A. Puis l'épaisseur diminue jusqu'au point B et augmente légèrement jusqu'au point C. En effet, une fois enduit par trempage, l'échantillon est placé légèrement vertical pour enlever l'excédent ce qui permet aux forces de gravité de jouer leur rôle et d'entraîner la suspension vers le bas de l'échantillon donnant ainsi une différence d'épaisseur entre le point B et le point C.

Les résultats obtenus avec la suspension dite « ancienne » datant de 2002 sont reportés dans le Tableau C.5 et ceux avec la suspension plus récente, dans le Tableau C.6. La suspension de

2002 permet d'obtenir un dépôt plus épais d'alumine comparé à un dépôt avec la suspension récente. La suspension de 2002 apparaît donc plus visqueuse ce qui confirme les mesures de viscosité présentées précédemment.

D'autre part, il semble que l'épaisseur de la silice n'ait pas d'influence sur l'épaisseur du dépôt puisque les épaisseurs d'alumine obtenues pour une même suspension ne varient pas de façon significative. Le vieillissement de la suspension semble avoir plus d'influence sur les épaisseurs du dépôt d'alumine.

Suspension 2002			
	$e_{\text{SiO}_2}=0.1 \mu\text{m}$	$e_{\text{SiO}_2}=1 \mu\text{m}$	$e_{\text{SiO}_2}=3 \mu\text{m}$
A	3 μm	3 μm	5.5 μm
B	0.56 μm	0.5 μm	0.25 μm
C	1.4 μm	1.1 μm	1.2 μm

Tableau C.5. Epaisseur du dépôt en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO_2 avec la suspension 2002

Suspension 25/10/2004			
	$e_{\text{SiO}_2}=0.1 \mu\text{m}$	$e_{\text{SiO}_2}=1 \mu\text{m}$	$e_{\text{SiO}_2}=3 \mu\text{m}$
A	1.3 μm	1 μm	0.5 μm
B	0.05 μm	0.075 μm	0.07 μm
C	0.5 μm	0.29 μm	0.2 μm

Tableau C.6. Epaisseur du dépôt en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO_2 avec la suspension 25/10/2004

C-II-3 Dépôt en microréacteur

C-II-3-a) Microréacteur ouvert

Les microréacteurs sont trempés pendant 5 secondes dans la suspension de boehmite avant la fermeture des canaux. Cette suspension une fois séchée à l'étuve à 100°C et recuite à 600°C pendant 4h laisse apparaître une couche d'alumine dans les canaux. De cette façon le microréacteur est enduit d'alumine.

Pour favoriser l'accrochage en réacteurs microstructurés de la suspension préparée en 2002, deux paramètres ont alors été étudiés :

- le prétraitement des canaux. Dans le cas des microréacteurs ouverts, le plasma a été choisi comme moyen de prétraitement.
- la présence ou non d'une couche de silice

La Figure C.22 présente un canal en silicium non préoxydé (SiO_2) qui est prétraité par plasma oxygène et dans lequel de l'alumine a été déposée par trempage dans la suspension de boehmite. Cette couche n'adhère pas aux parois du silicium, elle semble se déposer au fond du canal. Cette expérience prouve que la couche de silice est nécessaire pour favoriser l'accrochage entre l'alumine et le substrat.

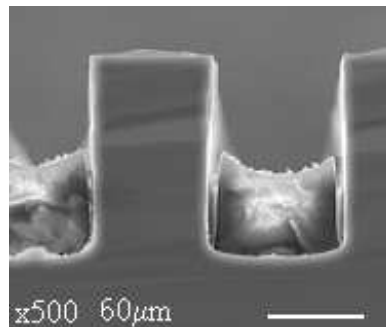
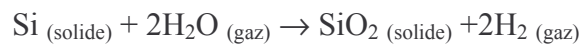


Figure C.22. Canal Si sans SiO_2 prétraité plasma O_2 (MEB) - Suspension 2002 (>12 mois)

Les canaux sont alors oxydés sur une épaisseur de $3\ \mu\text{m}$ par voie humide. La réaction chimique mise en œuvre pour cette oxydation est :



La formation de la silice se répartit sur le silicium de la façon suivante sur les plots :

- 50% de la silice se trouve dans le cœur du silicium
- 50% autour du plot

La Figure C.23 montre un plot de $5\ \mu\text{m}$ de diamètre dont le cœur en silicium semble s'être cassé ne laissant apparaître que la couche de $3\ \mu\text{m}$ de silice.

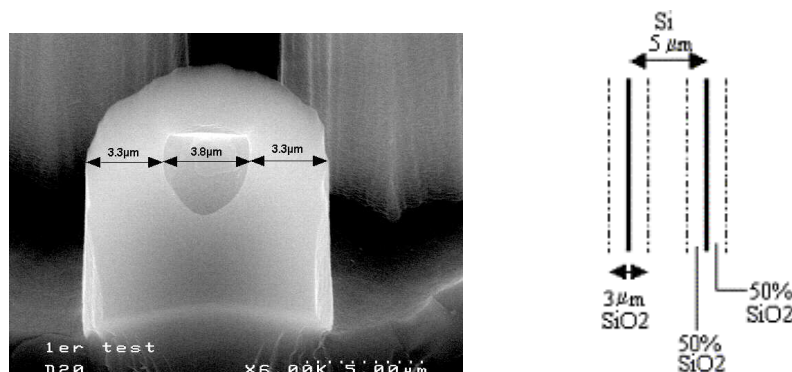


Figure C.23. Exemple d'une couche de silice sur un plot de silicium de $5\ \mu\text{m}$ de diamètre (MEB)

Ainsi le plot de silicium de diamètre de départ 5 μm a maintenant un diamètre de 3 μm mais son diamètre total en prenant en compte le film de silice déposé a un diamètre de 8 μm .

La Figure C.24a montre des plots nus recouverts de 3 μm de silice. La couche de silice est visible en particulier au fond des canaux puisqu'une démarcation blanche apparaît sur le silicium de couleur foncée. Ces plots sont ensuite prétraités avec un plasma oxygène réalisé au CEA-LETI puis ils sont recouverts d'un papier humide pour l'envoi à l'Ecole des Mines afin de garder le caractère hydrophile du substrat. Après réception, ils sont enduits par trempage dans une suspension de boehmite, séchés et calcinés pour obtenir un dépôt d'alumine. Le dépôt n'a pas bouché le canal (Figure C.24b et c) et semble très bien adhérer aux plots comme si la suspension avait coulé le long de chaque plot. Il apparaît donc, après calcination, un dépôt homogène. La couche déposée sur les plots a une épaisseur inférieure à 1 μm .

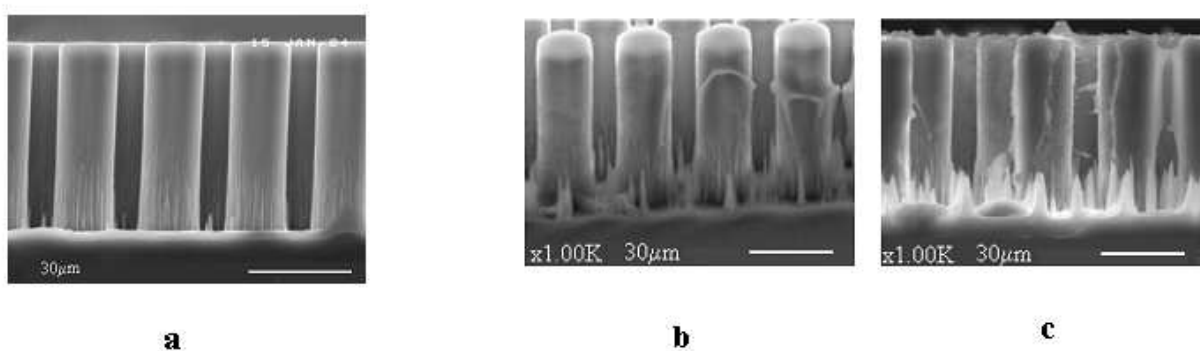


Figure C.24. a) Plots nus de 20 μm de diamètre avec 3 μm de SiO_2 Suspension 2002 (>12 mois)
b-c) Plots enduits d' Al_2O_3 de deux microréacteurs préparés à la même date (MEB)

Par ailleurs, si le microréacteur recouvert d'un film de silice n'est pas prétraité, l'alumine semble couler au fond des canaux sans adhérer aux parois des plots du microréacteur (Figure C.25).

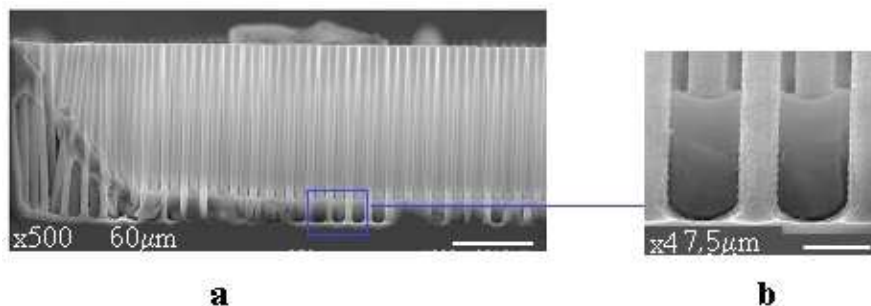


Figure C.25. Plots recouverts d'un film de silice non prétraité Suspension 2002 (>12 mois) (MEB)
a) Vue générale b) Agrandissement d'une zone

D'après cette étude, pour que le dépôt d'alumine s'accroche et qu'il soit homogène sur les parois des plots du microréacteur, il apparaît nécessaire de déposer préalablement une couche de silice, et de la prétraiter ensuite, avec par exemple, un plasma oxygène.

Cependant, cette solution bien que satisfaisante, présente des limites en relation avec la fermeture du microréacteur.

La première limite est l'épaisseur de la couche de silice. Si l'épaisseur est trop importante, il est difficile de fermer le microréacteur en utilisant des méthodes classiques de la microtechnologie. Ainsi une épaisseur de 0.1 μm semble être un bon compromis pour pallier ce problème. Or d'après ce qui a été vu dans le paragraphe C-II-2-c), l'épaisseur de silice n'a pas d'influence sur l'épaisseur du dépôt.

La deuxième difficulté provient de la méthode de dépôt de l'alumine qui est un trempage de l'échantillon directement dans la suspension. Ainsi non seulement l'alumine se dépose à l'intérieur du canal mais aussi sur les zones où normalement le capot en pyrex vient se sceller au silicium. Il faut donc polir la surface avant le scellement. Mais cette étape peut entraîner le colmatage du canal.

De plus, les résultats qui ont été obtenus dans cette étude et avec cette technique de dépôt ont montré que ce procédé était très difficile à contrôler et les dépôts très difficilement reproductibles. Même en reproduisant le prétraitement, en utilisant la même suspension (2002 - vieillie un an de plus), la même épaisseur de silice et la même géométrie de plots, le résultat obtenu (Figure C.24b) n'a pas été retrouvé par la suite, malgré plusieurs tentatives. Une étude plus approfondie serait nécessaire en prenant en compte :

- le rôle de la géométrie des piliers (forme, hauteur, espacement),
- l'influence de la viscosité de la suspension,
- le pH de la suspension.

C-II-3-b) Microréacteur fermé

Des enductions ont aussi été faites en microréacteurs fermés. Ces expériences ont été réalisées dans le but de savoir si la suspension de boehmite pouvait circuler correctement dans le microréacteur sans le boucher, et aussi pour pallier des difficultés futures lors d'un scellement d'un microréacteur enduit avant fermeture avec un capot.

Les essais d'enduction ont été faits avec des microréacteurs recouverts de $0,1\ \mu\text{m}$ de silice et fermés avec un capot en pyrex. Pour ces dépôts, le microréacteur est connecté avec une connectique basse température, car ces tests ont été réalisés chronologiquement avant l'acquisition de la connexion haute température. Le microréacteur est ensuite connecté à un pousse seringue qui permet d'amener les différents liquides nécessaires à l'insertion du catalyseur (Figure C.26).

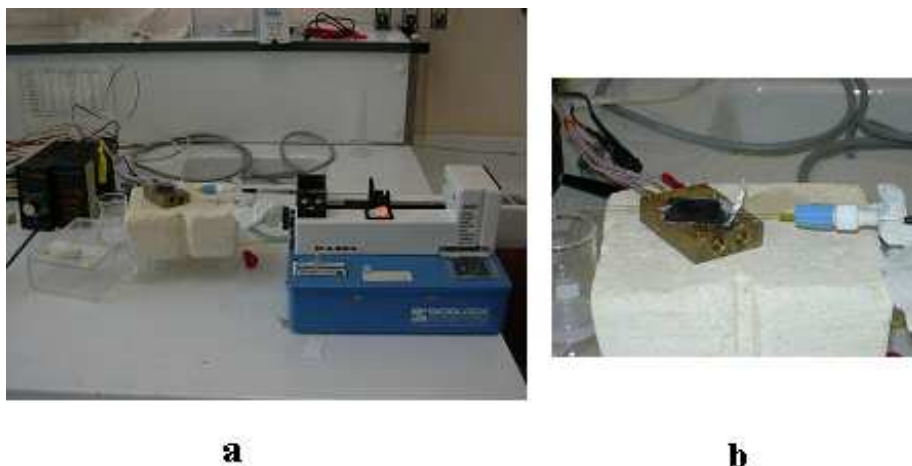


Figure C.26. Photographie du montage d'enduction du microréacteur par circulation à travers un capillaire

Le microréacteur subit les étapes suivantes lors de son enduction :

- Prétraitement

Comme il a été vu précédemment dans le cas des microréacteurs fermés, il est difficile d'utiliser comme prétraitement la technique du plasma à oxygène. Par conséquent, le prétraitement Brown, procédé en voie liquide a été employé. Le liquide est injecté au débit de $0.1\ \text{mL/min}$ et le microréacteur est laissé en l'état pendant 20 min pour que la solution Brown rende hydrophile la silice recouvrant la surface du microréacteur.

- Rinçage du microréacteur avec de l'eau
- Séchage à l'aide d'une seringue vide jusqu'à ne plus observer de liquide en sortie de capillaire
- Enduction du microréacteur par circulation de la suspension de boehmite au débit de $0.1\ \text{mL/min}$
- Séchage du microréacteur après enduction sur une plaque chauffante

- Calcination du microréacteur placé sur le bloc de refroidissement pour préserver la connectique basse température, non démontable. La suspension est calcinée avec la résistance chauffante de platine déposée sur le microréacteur.

De nombreux problèmes ont été rencontrés lors de ces expériences car la colle basse température résiste avec difficulté à l'attaque chimique de la solution extrêmement basique du prétraitement et à la température de calcination qui permet de transformer la boehmite en alumine gamma. Les premiers résultats (Figure C.27) ont permis de montrer que la suspension ne bouche pas le microréacteur mais que le dépôt sur les plots est très faible. La vue générale (Figure C.27a) ne permet pas de distinguer réellement un dépôt d'alumine. Les agrandissements (Figure C.27b et c) montrent quelques amas sur les plots mais en très faible quantité.

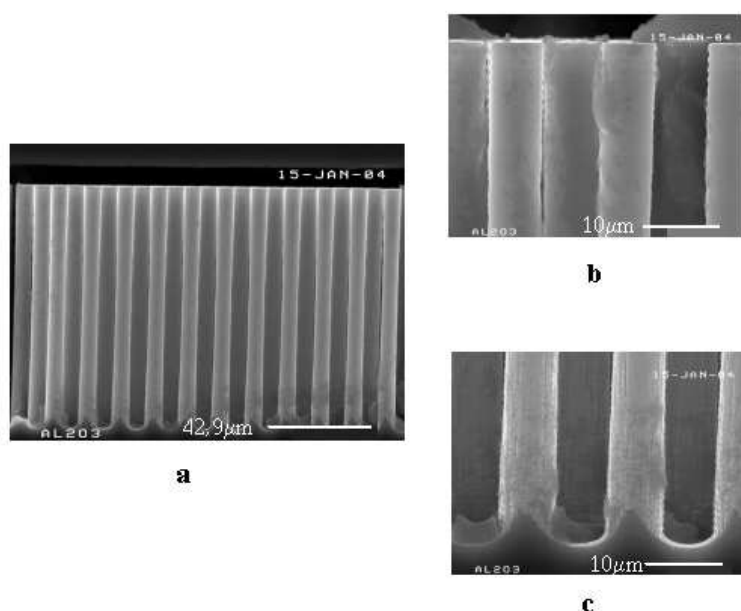


Figure C.27. Microréacteur enduit par circulation de la suspension de boehmite
Séchage du microréacteur après l'enduction sur une plaque chauffante (MEB)
a) Vue générale b) Haut des plots c) Bas des plots

D'autres enductions ont été réalisées et sont présentées sur la Figure C.28. Les microréacteurs sont enduits comme précédemment mais ils sont placés lors du séchage dans un système qui permet de faire le vide tout en chauffant à 70°C. L'alumine semble s'être d'avantage accrochée en comparaison avec les résultats présentés sur la Figure C.27. Des amas d'une dizaine de micromètres peuvent être observés.

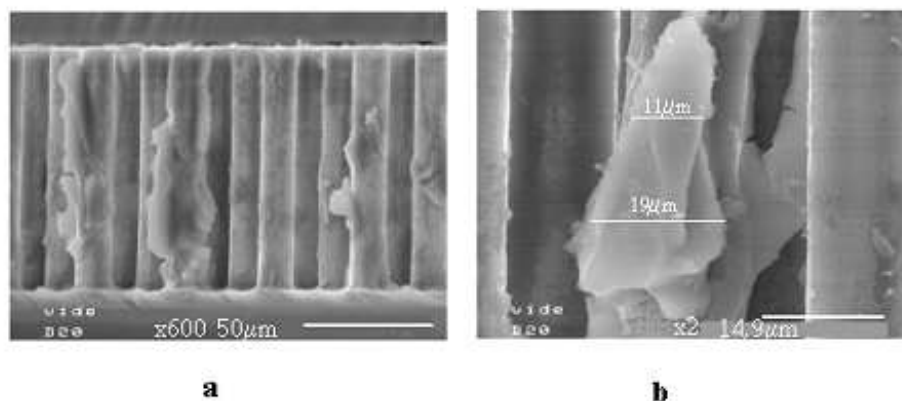


Figure C.28. Microréacteur enduit par circulation de la suspension de boehmite
Séchage du microréacteur après l'enduction sur une plaque chauffante sous vide (MEB)
 a) Vue générale b) Agrandissement d'un amas d'alumine

Le dépôt dans les deux cas n'est pas homogène contrairement aux dépôts en microréacteurs ouverts. Il semble donc plus difficile d'enduire en réacteur fermé et d'obtenir un dépôt homogène.

C-II-3-c) Dépôt du catalyseur vide/circulation liquide

Comme il est difficile d'enduire le microréacteur avec une connexion basse température et un procédé en voie liquide simple, un autre type de solution a été étudié consistant à enduire les canaux sous vide. Le microréacteur est alors placé dans un récipient contenant la suspension. Pour réaliser le vide dans la cellule où le microréacteur est disposé, une pompe à palette est utilisée. L'air du microréacteur est chassé dans la suspension et des bulles peuvent être observées. La différence de pression entre l'intérieur de la cellule et la suspension permet l'aspiration du liquide dans le microréacteur. Le déplacement du liquide dans le canal peut être observé à travers le capot pyrex car la zone remplie s'assombrit. Cette opération est actuellement réalisée pour enduire les microréacteurs.

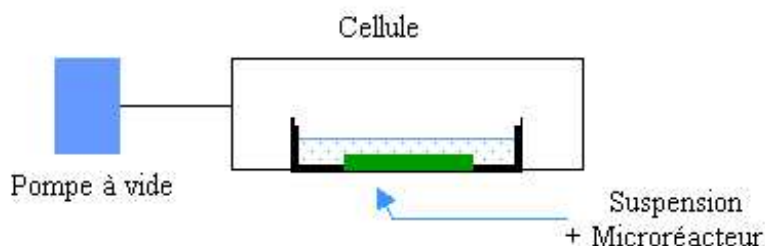


Figure C.29. Schéma du montage d'insertion du catalyseur sous vide

Le microréacteur est ensuite connecté avec des capillaires inox ce qui va permettre d'imprégner l'alumine par circulation de la solution de platine dans le microréacteur. Cette méthode allie donc la technique de vide et de circulation dans le microréacteur. Cette solution est une solution intermédiaire puisqu'elle ne permet pas de prétraiter le microréacteur ni de calciner la suspension sous gaz mais elle permet de limiter les étapes et d'obtenir plus rapidement un microréacteur catalytique.

Une autre solution pour améliorer les étapes de prétraitement et de calcination sous gaz de la suspension serait d'utiliser la connexion haute température. Tout le processus de prétraitement d'enduction et d'imprégnation pourrait alors être réalisé par voie liquide dans le microréacteur. Mais ce procédé entraîne une multiplication des étapes pour obtenir un microréacteur catalytique. Par conséquent, ceci implique des risques supplémentaires de dégradations du microréacteur avant même d'être testé et une attente importante en terme de délai pour obtenir un seul microréacteur par rapport à un microréacteur enduit d'alumine sous vide.

La solution idéale serait d'enduire un wafer entier avant fermeture ce qui permettrait d'avoir 10 microréacteurs rapidement et non pas 1 microréacteur à la fois avec le risque qu'implique chaque étape. Mais des limites sur le plan technologique ont été répertoriées : la maîtrise de la suspension, la fermeture des microréacteurs avec le masquage des zones à sceller. Il faudra donc les résoudre avant de pouvoir effectuer cette opération.

C-II-4 Caractérisation du dépôt sur plaques non microstructurées

Il est difficile de caractériser le dépôt d'alumine dans les réacteurs microstructurés. Aussi une étude a été réalisée sur des échantillons non microstructurés de 1 cm² de surface et 500 µm d'épaisseur.

C-II-4-a) Caractérisation de l'épaisseur et de la topologie

Une fois la suspension préparée, les échantillons de silicium recouverts d'une couche de silice d'épaisseur 0.1 µm, et prétraités par plasma oxygène, sont enduits par trempage dans cette suspension, puis séchés à 100°C, et calcinés à 600°C pendant 4h sous air. Pour cette étude, des suspensions à différents pH ont été préparées :

- pH > PIE → suspension basique pH = 9 (date de préparation 25/10/2004 – âge 1mois)

- pH < PIE → une suspension dite « neuve » pH = 2 - 3 (date de préparation 25/10/2004 – âge 1 mois)
→ une suspension vieillie pH = 6 (date de préparation 2002 – âge > 24 mois)

L'épaisseur et la topologie de la couche d'alumine déposée sur le substrat silicium ont été caractérisées par les techniques d'AFM (Analyse par Force Atomique) et de profilométrie.

Pour caractériser l'épaisseur et la topologie des échantillons enduits, l'AFM a été utilisé en mode contact [22]. Cette méthode décrite plus en détail dans l'Annexe 4 est la plus répandue pour faire de l'imagerie. Elle consiste à balayer la surface avec une pointe en contact avec la surface de l'échantillon [23].

Ce mode de fonctionnement s'apparente au fonctionnement d'un profilomètre à stylet utilisé pour quantifier la rugosité à plus forte échelle. La microscopie de contact est en fait un profilomètre à haute résolution [24]. Les expérimentations ont été réalisées au centre SPIN sur l'AFM, Multimode Scanning Probe Microscope de l'entreprise Digital Instruments.

Plusieurs zones des échantillons de surface 1 cm² et enduits d'alumine ont été observées avec l'AFM. Ces zones notées (1), (2), ... sur la Figure C.30 ont une surface le plus souvent de 50 μm². La zone (1) correspond à la partie d'échantillon non trempée dans la suspension. Elle permet de disposer d'une marche et de mesurer les épaisseurs d'alumine.

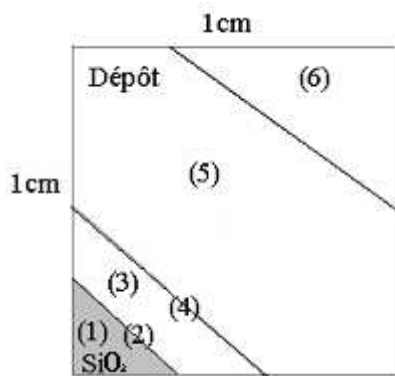


Figure C.30. Zones observées à l'AFM

La Figure C.31 montre un dépôt d'alumine effectué à partir d'une suspension basique de boehmite dans la zone (2). Ce dépôt, alternance de trous (silicium) et d'alumine, n'est pas homogène et est représentatif de l'ensemble de la surface de l'échantillon.

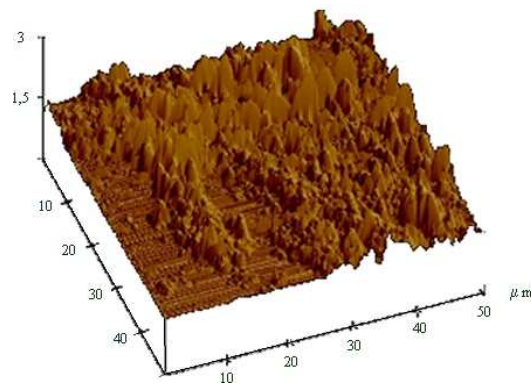
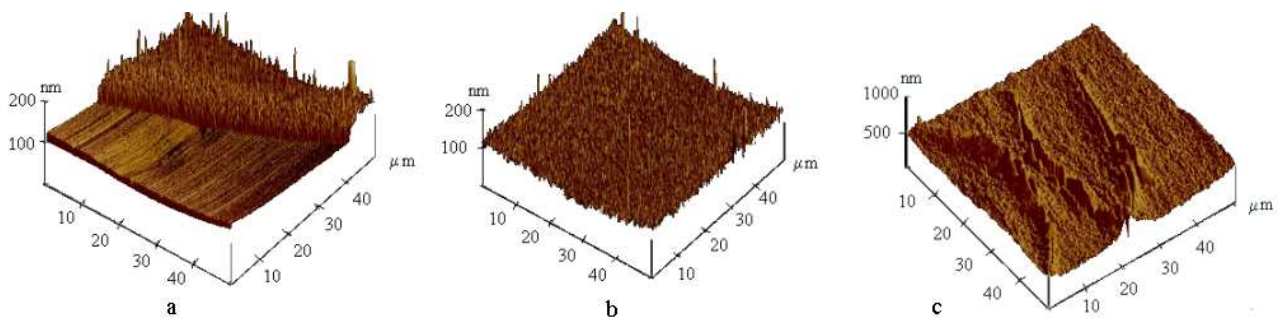


Figure C.31. AFM – Observation de la zone (2) d'un échantillon silicium recouvert de silice prétraitée plasma enduit par trempage avec une suspension pH=9

En comparaison, les Figure C.32 et Figure C.33 montrent un dépôt homogène d'alumine sur de la silice prétraitée. Ceci confirme qu'il est nécessaire d'avoir une suspension ayant un pH supérieur au PIE pour que le dépôt soit homogène. La Figure C.32 montre un dépôt homogène de la suspension datant de 2002 sur la silice proche de la marche. Cette marche a une épaisseur de 50 nm. Quand la pointe se déplace sur la zone (6), quelques crevasses sont visibles sur la Figure C.32c. Des mesures d'épaisseur avec le logiciel de l'AFM ont permis grâce à ces crevasses de déterminer que la couche d'alumine a au moins une épaisseur de 1.2 μm à cet endroit.



**Figure C.32. AFM - Echantillon silicium recouvert de silice prétraitée plasma enduit par trempage avec une suspension dite "ancienne" pH=6
Observations des zones a) (2) b) (3) c) (6)**

Deux marches sont observées pour le dépôt avec la suspension dite nouvelle (Figure C.33) :

- la première est commune à chaque dépôt quelle que soit la suspension, puisqu'elle correspond à la marche silicium/dépôt, zone notée (2). Cette marche a été évaluée à environ 20 nm d'épaisseur, toujours avec le logiciel de l'AFM.

- la deuxième est spécifique à cette suspension puisque cette marche est apparue au cours du dépôt (Figure C.33b)

La Figure C.33c montre enfin une zone très torturée présentant des dendrites. Ces dendrites forment des pics dont la hauteur peut être évaluée, avec l'AFM, à 700 nm.

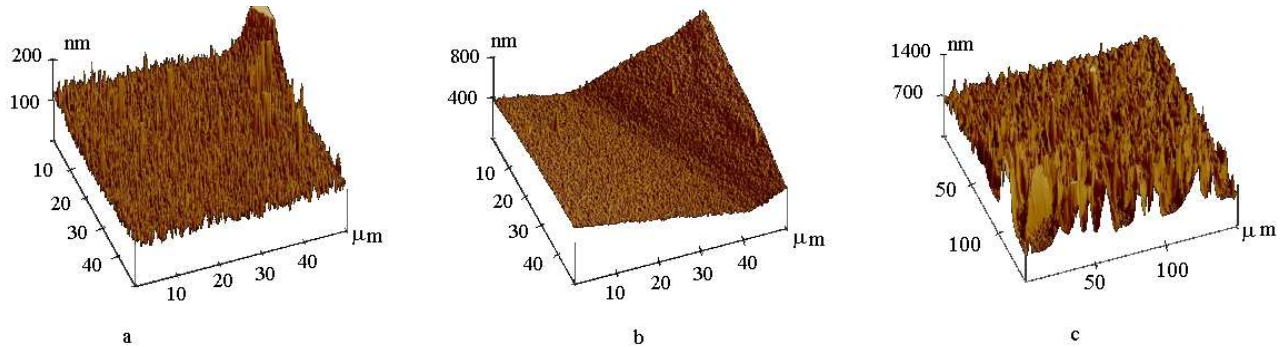


Figure C.33. AFM - Echantillon de silicium recouvert de silice prétraitée plasma enduit par trempage avec une suspension dite "nouvelle" 25/10/04 pH=2-3
Observations des zones a) (3) b) (4) c) (6)

Les deux suspensions préparées à des dates différentes ont donc des comportements différents. Pour poursuivre les observations de ces couches, des tests au profilomètre ont été effectués.

Le profilomètre a permis de compléter l'étude sur l'épaisseur de la couche d'alumine déposée par trempage.

Les substrats en silicium recouvert d'un film de 0.1 μm d'épaisseur de silice ont été préparés comme, lors de l'étude sur l'influence de l'épaisseur de la silice, sur l'épaisseur du dépôt (paragraphe C-II-2c). Le profilomètre permet d'observer la surface de l'échantillon sur une longueur de 5 mm, zone plus importante que l'AFM.

Le profil d'épaisseur obtenu pour les deux suspensions précédemment utilisées est semblable à celui présenté paragraphe C-II-2-c). Ce profil est reporté sur la Figure C.34.

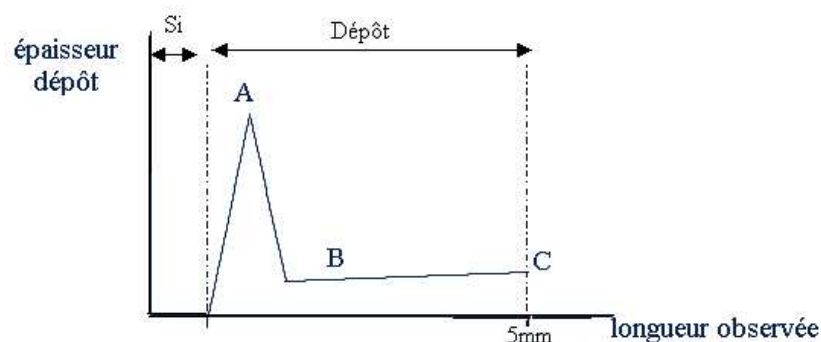


Figure C.34. Profil de l'épaisseur du dépôt d'alumine

Dans le cas où la suspension utilisée date de 2002, l'épaisseur de la couche varie entre 0.5 μm et 1.4 μm (Tableau C.7) tandis qu'avec la suspension du 25/10/2002, l'épaisseur est plus faible. Cette épaisseur varie de quelques dizaines de nm à 0.5 μm (Tableau C.8).

	Echantillon 1	Echantillon 2
A	3 μm	4 μm
B	0.56 μm	0.4 μm
C	1.4 μm	1.5 μm

**Tableau C.7. Epaisseur du dépôt d'alumine avec la suspension dite ancienne 2002 (> 24 mois)
sur substrat Si+SiO₂ 1000A prétraité plasma O₂**

	Echantillon 1	Echantillon 2
A	1.5 μm	1.2 μm
B	0.056 μm	0.05 μm
C	0.7 μm	0.3 μm

**Tableau C.8. Epaisseur du dépôt d'alumine avec la suspension dite nouvelle 25/10/04 (âge 2 mois)
sur substrat Si+SiO₂ 1000A prétraité plasma O₂**

Cette étude confirme les résultats obtenus lors de la mesure de la viscosité de la suspension mais aussi lors des observations du dépôt d'alumine avec l'AFM à savoir que le comportement des suspensions évolue en fonction de leur âge.

Ces résultats précis sont venus en fait compléter des observations à l'œil nu. En effet avec la suspension dite ancienne des franges d'épaisseurs de couleurs différentes apparaissent sur l'échantillon après dépôt alors qu'elles n'existent pas sur les échantillons enduits avec la suspension du 25/10/2004. Par conséquent la suspension évolue en particulier au niveau de sa viscosité.

C-II-4-b) Caractérisation chimique du dépôt

L'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique d'analyse de surfaces [25] qui permet d'analyser une couche sur une profondeur de quelques couches atomiques. Cette technique est applicable à tous les solides sous toutes les formes. Le principe de la méthode est décrit en Annexe 5. Compte tenu des épaisseurs des couches déposées, cette

technique semble bien adaptée dans ce cas, par rapport à l'ensemble des techniques plus de volume.

Pour déterminer la nature du dépôt sur la silice, des analyses ont été réalisées avec cette technique. Le déplacement chimique de l'oxygène 1s a été comparé pour différents échantillons :

- poudre brute de boehmite (1)
- poudre calcinée de boehmite qui d'après le spectre DRX, Figure C.8b, donne de l' γ - Al_2O_3 (2)
- échantillon massif de Si + SiO_2 (3) (spectre ESCA identique à celui de l'alumine mais déplacement O 1s différent)
- échantillon massif de Si + SiO_2 + suspension calcinée (4)

Si la différence de déplacement chimique pour l'O 1s, entre deux échantillons est d'au moins 1 eV alors les deux produits seront différents.

La Figure C.35 présente le spectre ESCA de l'alumine.

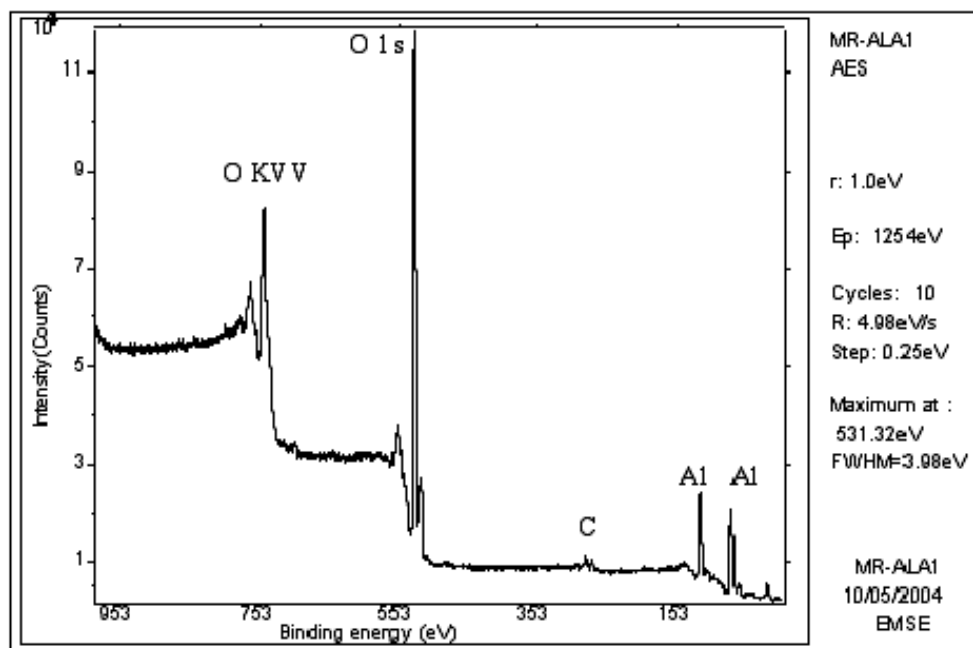


Figure C.35. Spectre ESCA de l'alumine

D'après le Tableau C.9, la poudre calcinée (1) et l'échantillon massif avec le dépôt calciné (4) ont le même déplacement O 1s. Le dépôt a donc la même nature que la poudre recuite. Or d'après le spectre DRX, Figure C.8b, cette poudre calcinée est de l'alumine gamma. Par conséquent, le dépôt sur les plaques non microstructurées est aussi de l'alumine gamma.

	Poudre Boehmite (1)	Poudre Boehmite calcinée 600°C sous air 4h (2)	Echantillon massif Si + SiO₂ (3)	Echantillon massif Si + SiO₂ + boehmite calcinée 600°C sous air 4h (4)
O 1s eV	534.4	531.3	533 spectre SiO ₂	531.1

Tableau C.9. Déplacement O 1s sur différents échantillons

Pour déterminer la phase de l'alumine obtenue après calcination du dépôt, une des techniques qui peut être mise en œuvre est la diffraction des rayons X. La diffraction des rayons X est un outil de routine qui permet de déterminer facilement la structure et la composition élémentaire d'un matériau. Mais la forte pénétration dans la matière des rayons X suivant le matériau ne permet pas la caractérisation de surface. Afin d'étudier la surface avec ce type de technique, il faut limiter la profondeur de pénétration des rayons X. La solution couramment retenue est la réduction de façon significative de l'angle d'incidence. De cette façon la pénétration du faisceau incident peut être réduite jusqu'à 20 à 30 Å [26] en condition de réflexion totale et avec une bonne sélectivité. Ainsi en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau sur la surface de 0,2° à quelques degrés, il est possible de sonder des épaisseurs de quelques dizaines d'angström à quelques nanomètres [9].

Cette technique appelée la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD : Grazing Incidence X-ray Diffraction) a été utilisée dans cette étude pour caractériser la couche déposée sur le substrat de silicium et en particulier pour vérifier que l'alumine obtenue après calcination est bien de l'alumine gamma.

La Figure C.36 montre le spectre de diffraction d'un dépôt de boehmite, séchée à l'étuve pendant 1 nuit à 100°C, sur de la silice. Deux types de pics sont observés :

- des pics fins correspondant à l'urée présente dans la suspension qui a pour but d'augmenter la surface spécifique de l'alumine en dégazant lors de la calcination à 600°C
- des pics plus larges caractéristiques de la boehmite

Le substrat de silicium recouvert de 0.1 µm de silice n'est pas réellement visible avec un angle de pénétration des rayons X noté α de 0.5°. Cet angle a permis d'observer la surface du dépôt.

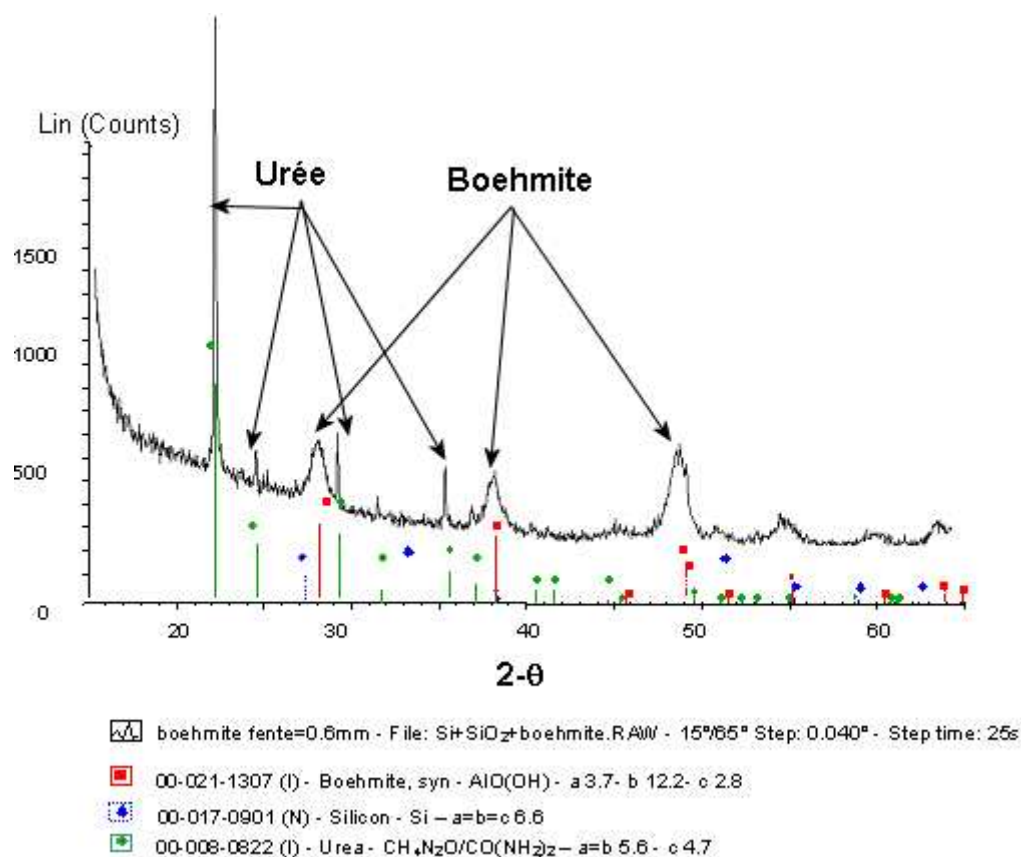


Figure C.36. GIXD Dépôt de Boehmite sur silice $\alpha=0.1^\circ$

Une même expérience a été réalisée avec des échantillons où le dépôt a été calciné à 600°C pendant 4h sous air (Figure C.37). Pour essayer de caractériser la couche calcinée, différents angles α ont été testés 0.5°, 1° et 3°. Plus l'angle est grand plus le faisceau de rayons X pénètre dans la couche. Ainsi l'intensité du pic caractéristique du silicium à 57° diminue au fur et à mesure que l'angle α diminue. Autour de 46°, un pic large semble apparaître sur les trois graphiques. Ce pic est caractéristique de l'alumine gamma mal cristallisée ce qui confirme les analyses faites avec l'ESCA.

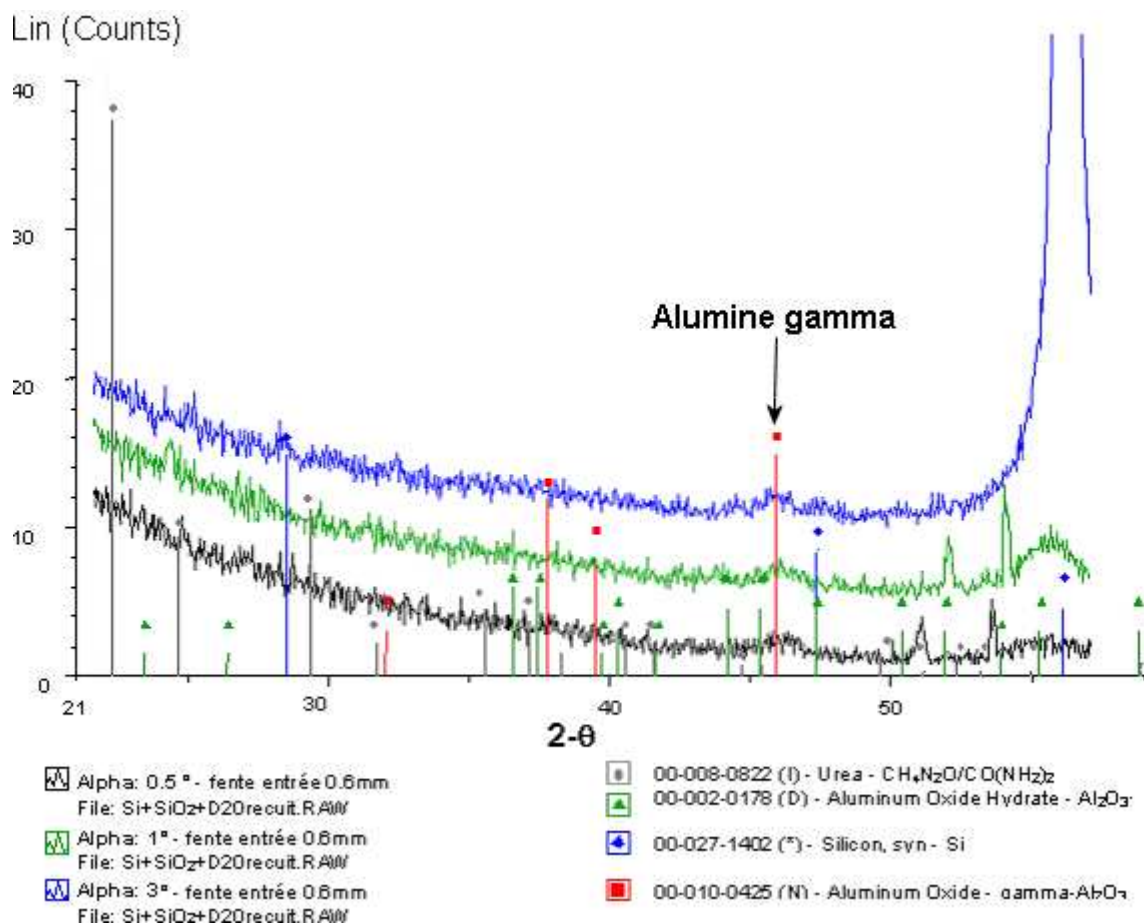


Figure C.37. GIDX Dépôt de Boehmite calcinée sur silice $\alpha=0.5^\circ/1^\circ/3^\circ$

Cette analyse permet de confirmer les produits de départ présents dans la suspension comme la boehmite, l'urée et la présence d' γ -alumine pour le dépôt calciné à 600°C pendant 4h.

C-II-5 Précurseur catalytique de platine

Le précurseur catalytique est préparé à partir d'acétylacétonate de platine dans du toluène. Cette phase active concentrée à 0.0625 % en masse de platine dans du toluène est préparée à température ambiante. L'imprégnation de cette solution de platine sur le support d'alumine ne se fait pas par imprégnation à sec car le volume poreux est trop faible pour arriver à doser sans excès le volume exact de solution nécessaire pour remplir tous les pores de l'alumine. Aussi l'alumine est recouverte et mise en contact pendant 3 h avec la solution de platine. Cette technique ne permet donc pas de connaître a priori avec précision le pourcentage de platine déposé sur l'alumine. En conséquence les échantillons ont été analysés avec la

technique d'analyse élémentaire ICP (Induction Coupled Plasma) qui a permis d'obtenir un ordre de grandeur de la quantité de platine sur alumine de 5 %.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, il a été montré que le microréacteur peut donc devenir un microréacteur catalytique soit en lui intégrant un catalyseur issu de la microélectronique tel que le platine pulvérisé, soit un catalyseur conventionnel comme le platine imprégné sur alumine déposée par enduction.

A priori, il est préférable de déposer le platine pulvérisé sur du silicium noir qui semble permettre d'obtenir une plus grande surface active de catalyseur. Par conséquent ce matériau constitué du silicium noir et du platine devrait augmenter l'efficacité de la réaction. Ce point sera développé dans la partie D, en particulier pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.

Le catalyseur dit « conventionnel » est formé d'une enduction d'alumine puis d'une imprégnation de platine. Pour l'enduction dans les microcanaux ouverts, il a été constaté que l'alumine s'accrochait uniquement lorsque le silicium était préalablement oxydé par voie humide et que cette couche d'oxyde était prétraitée. Il existe différents moyens de prétraiter la silice. Les prétraitements qui ont été choisis sont :

- le plasma oxygène pour les enductions en microréacteurs ouverts
- la circulation d'une solution basique appelée « Brown » pour les microréacteurs fermés.

La suspension d'alumine fournie par le LGPC avait préalablement été utilisée pour une autre de leurs études sans rencontrer de difficultés particulières. Il a été constaté au cours des travaux que cette suspension évoluait en pH et en viscosité en fonction de son âge.

Au cours des essais d'enduction en microréacteur ouvert, il a été particulièrement difficile de reproduire les premiers résultats assez encourageants présentant un dépôt d'alumine homogène sur tous les plots des microcanaux et cela même après avoir travaillé dans les mêmes conditions : même dimension de plots, même épaisseur de couche d'oxyde 3 μm , même prétraitement plasma, même suspension (vieillie un an de plus). Par conséquent, les phénomènes qui apparaissent au cours du processus de dépôt ont été recherchés et essayés

d'être mieux compris dans cette étude. Ces premières caractérisations ont, tout de même, révélé que cet accrochage mettait en jeu des phénomènes complexes, et ne résultait pas d'un seul phénomène particulier.

Pour le dépôt en microréacteur fermé, les premiers tests effectués avec des connexions « basse température » ne présentent pas un dépôt homogène sur les plots du microréacteur. Ces tests mettent surtout à nouveau en exergue les difficultés rencontrées avec ce type de connexions. Aussi la solution intermédiaire avec enduction sous vide du réacteur et imprégnation par circulation de liquide avec des capillaires inox, semble présenter une solution acceptable. Cette solution permet aussi de limiter les risques de destruction du microsysteme.

Il est évident qu'à l'avenir, la solution idéale consistera à utiliser la connexion haute température, à la fois pour enduire et pour imprégner le microréacteur. Cette solution devrait permettre en particulier de prétraiter les microréacteurs et de les calciner sous air.

Comme il va être présenté dans le chapitre D, les microréacteurs ainsi préparés peuvent être testés avec deux exemples de réactions : la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone et la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane.

BIBLIOGRAPHIE

1. S.K. Ajmera, C., Delattre, M.A. Schmidt K.F. Jensen, *Microfabricated cross-flow chemical reactor for catalyst testing*. Sensors and Actuators, 2002. **B 82**: p. 297-306.
2. M.W. Losey, M.A., Schmidt, K.F. Jensen, *Microfabricated multiphase packed-bed reactors: Characterization of mass transfer and reactions*. Ind. Eng.Chem.Res., 2001. **40**: p. 2555-2562.
3. L.R. Arana, S.B., Schaevitz, A.J. Franz, K.F. Jensen, M.A. Schmidt, *A microfabricated suspended-tube chemical reactor for fuel processing*. IEEE, 2002: p. 232-235.
4. J. Bravo, A., Karim, T. Conant, G.P. Lopez, A. Datye, *Wall coating of a CuO/ZnO/Al₂O₃ methanol steam reforming catalysts for micro-channel reformers*. Chemical Engineering Journal, 2004. **101**: p. 113-121.
5. E.V. Rebrov, G.B.F., Seijger, H.P.A. Calis, M.H.J.M. de Croon, C.M. van den Bleek, J.C. Schouten, *The preparation of highly ordered single layer ZSM-5 coating on prefabricated stainless steel microchannels*. Applied Catalysis A: general 206, 2001: p. 125-143.
6. M. de Labachellerie, *Techniques de fabrication des microsystèmes 2*, ed. Lavoisier. Vol. 330. 2004.
7. *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, ed. R.F. Bunshah. 1994: Noyes Publications.
8. H. Hidalgo, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde*, in *Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface*. 2003, Thèse Université Limoges.
9. K. Streng, U., Bollmann, *A rheological investigation of peptized boehmite suspensions*. Colloids and Surfaces, 1991. **57**: p. 139-148.
10. E. Tervoort, T.A., Tervoort, and L.J. Gaukler, *Chemical Aspects of direct coagulation casting of Alumina suspensions*. Journal of American Ceramic Society, 2004. **87**: p. 1530-1535.
11. V.A. Hackley, J., Patton, L.-S. H. Lum, R.J. Wäsche, M. Naito, H. Abe, Y. Hotta, H. Pendse, *Analysis of the isoelectric Point in Moderately Concentrated alumina suspensions using Electroacoustic and streaming potential methods*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2002. **23**(5): p. 601-617.
12. R. Greenwood, K., Kendall, *Acoustophoretic studies of aqueous suspensions of alumina and 8mol% yttria stabilised zirconia powders*. Journal of the European Ceramic Society 20, 2000: p. 77-84.
13. B. Cabane, *Formulation des dispersions*. Technique de l'Ingénieur J 2185, 2003: p. 1-18.

14. P. Boch, *Matériaux et Processus Céramiques*, ed. Hermes Science (Paris). 2001.
15. R. Meszaros, L., Thompson, M. Bros, and P. de Groot, *Adsorption and electrokinetic properties of polyethyleimine on silica surfaces*. Langmuir, 2002. **18**: p. 6164-6169.
16. P. Alphonse, M., Courty, *Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite*. Thermochemica Acta 425, 2005: p. 75-89.
17. S. Raghavan, *Wet etching and cleaning: Surface considerations and process issues*. www.erc.arizona.edu/.../Surface%20Prep%20Module/Wet%20Etching%20and%20Cleaning%20-%20Surface.ppt, 1999.
18. N. Rochat, A., Troussier, A. Hoang, F. Vinet, *Multiple internal reflection spectroscopy for quantitative infrared analysis of thin-film surface coating for biological environment*. Materials Science and Engineering, 2003. **C 23**: p. 99-103.
19. M. Olivier, N., Rochat, A. Chabli, G. Lefeure, F. Conne, *Multiple internal reflection spectroscopy: a sensitive non-destructive probe for interfaces and nanometric layers*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2001. **4**: p. 15-18.
20. R. J. Jackmann, K.T., Queeney, R. Herzig-Marx, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, *Integration of Multiple Internal Reflection (MIR) infrared spectroscopy with silicon-based chemical microreactors*. Micro Total Analysis Systems, 2001: p. 345-346.
21. G. Béranger, H., Mazille, *Approche scientifique des surfaces Caractérisations et propriétés*. Technique de l'Ingénieur M 1425, 2005: p. 1-21.
22. F. Deligny, *Etude et réalisation de la commande électronique d'un microscope à force atomique combiné à un microscope électronique à balayage*, in *Conservatoire national des arts et métiers Centre régional associé de Champagne-Ardenne*. 1999: Thèse Reims.
23. G. Coulon, *Imagerie de surface de polymères: microscopie à force atomique*. Technique de l'Ingénieur AM 3280, 2000: p. 1-9.
24. F. Salvan, F., Thibaudau, *Microscopie à sonde locale*. Technique de l'Ingénieur P 895, 1999: p. 1-18.
25. T.M. Duc, *Analyse de surface par ESCA - Analyse élémentaire et applications*. Technique de l'Ingénieur P 2626, 1998: p. 1-30.
26. P. Dhez, *Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X*. Technique de l'Ingénieur P 1085, 1996: p. 1-14.

CHAPITRE D

Tests catalytiques

D- Test Catalytiques

De nombreuses réactions ont été mises en oeuvre dans les microréacteurs. Généralement, des réactions connues et « simples » comme la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone [1, 2], sont mises en oeuvre dans un premier temps afin de valider le dispositif expérimental. Une fois les études préliminaires effectuées, ces mêmes réacteurs microstructurés ont été testés avec des réactions plus délicates à mettre en oeuvre. Ces réactions peuvent nécessiter des opérations de conditionnements préalables avant la réaction elle-même, comme la vaporisation des produits de départ, ou le mélange des constituants. D'autres réactions peuvent par exemple entraîner des risques d'explosion en macroréacteurs comme l'oxydation de l'ammoniac ce qui demandera une attention particulière lors de la manipulation [3, 4].

Dans ce contexte, le chapitre D s'articulera autour de quatre parties :

- la première partie présentera
 - les réactions d'oxydation du monoxyde de carbone et de déshydrogénation du méthylcyclohexane qui sont mises en oeuvre,
 - les bancs de tests pour l'étude des catalyseurs en macroréacteur
 - et des bancs plus spécifiques développés pour les microréacteurs.
- la deuxième partie portera sur les résultats obtenus dans les macroréacteurs conduisant au choix du catalyseur qui devra être introduit dans le microréacteur
- la troisième partie sera consacrée spécifiquement au microréacteur et en particulier
 - au développement d'un nouveau microréacteur conçu à partir des résultats obtenus en macroréacteur
 - à l'utilisation de ce microréacteur avec la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone afin de vérifier son comportement
 - à l'utilisation de ce même microréacteur pour l'application stockage d'hydrogène avec la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane
- la dernière partie présentera une autre perspective d'utilisation des microréacteurs. Le microsystème sera placé en amont d'un capteur chimique et utilisé comme filtre pour améliorer la sélectivité de ces capteurs

D-I Systèmes expérimentaux

D-I-1 Réactions catalytiques utilisées

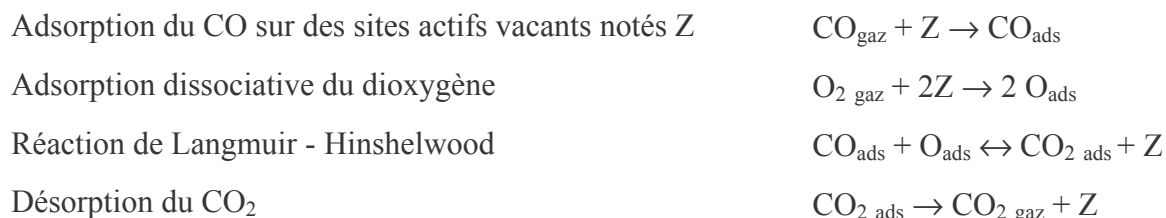
D-I-1-a) Oxydation du monoxyde de carbone

Cette réaction d'oxydation du monoxyde de carbone a été longuement étudiée en particulier dans le secteur de l'automobile. En effet, le monoxyde de carbone (CO) formé dans la chambre de combustion des véhicules est fortement nocif pour l'environnement. Pour pallier la formation de ce produit, des pots d'échappement catalytiques ont été développés. Ils permettent la transformation du CO en CO₂. Avec ce système, des hydrocarbures et des oxydes d'azote (NO_x) sont aussi transformés dans le but d'épurer les gaz. En conduite normale, le catalyseur de ces pots à base de platine et de rhodium transforme jusqu'à 99% des composants chimiques nocifs contenus dans les rejets d'échappement en composants normaux de l'atmosphère.

La réaction d'oxydation du CO est exothermique et se présente sous la forme suivante :



Pour cette réaction, le chemin réactionnel le plus souvent décrit dans la littérature est le suivant [6]:



La réaction d'oxydation du CO peut se produire sans catalyseur mais a lieu autour de 700°C car l'étape limitante est la dissociation thermique du dioxygène en atomes d'oxygène. La réaction a alors une forte énergie d'activation. Lors de l'ajout d'un catalyseur tel que le platine ou le palladium, la dissociation du dioxygène a lieu à la surface du platine. Dans ce cas, l'étape limitante devient la réaction entre le CO adsorbé et l'atome oxygène adsorbé, ce qui diminue l'énergie d'activation de la réaction.

D-I-1-b) Déshydrogénation du méthylcyclohexane

La réaction de déshydrogénation du MCH donnant du toluène et de l'hydrogène, déjà décrite dans le chapitre A est soumise aux contraintes suivantes :

- évaporation du méthylcyclohexane noté MCH (Tableau D.1) car cette réaction a lieu en phase gazeuse. Les bancs de tests doivent donc prévoir des systèmes d'évaporation aussi bien pour les expériences en macroréacteur qu'en microréacteur.

	MCH	Toluène
Température vaporisation °C	101	110
Masse molaire g/mol	98	92

Tableau D.1. Propriétés MCH et Toluène [7]

- gamme de température restreinte comprise entre 350°C et 400°C.
- endothermicité de la réaction d'où la nécessité d'un apport de chaleur.

Cette réaction est étudiée au Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques à Lyon sur des tubes inox recouverts de catalyseur platine supporté sur alumine. La vitesse intrinsèque de la réaction a été déterminée expérimentalement au LGPC. Cette vitesse peut être décrite de façon simplifiée par une loi de vitesse indépendante des concentrations en MCH, H₂ et toluène pour un catalyseur de Pt/Al₂O₃ chargé à environ 0.5 % en Pt et valable pour des conversions comprises entre 0 et 95% :

$$r_{\text{massique}} = 7.1087 \times \exp\left(-\frac{70000}{RT}\right) \quad [8]$$

r mol_{MCH}/g_{catalyseur}

D-I-2 Description des bancs de tests

Plusieurs bancs de tests ont été développés pour étudier les différentes réactions précédemment présentées. Ces bancs vont être décrits dans cette partie ainsi que les moyens d'analyses mis en œuvre.

D-I-2-a) Macroréacteur et oxydation du monoxyde de carbone

Le banc présenté sur la Figure D.1 a été développé au cours de la thèse de P. Montméat pour étudier l'influence d'un filtre catalytique de platine déposé sur les capteurs chimiques [9]. Ce banc utilisé pour la réaction d'oxydation du CO a été optimisé au niveau du contrôle de la température et de son instrumentation.

Un tube en quartz de 2 cm de diamètre et 20 cm de long équipé d'un fritté sert de réacteur. Les échantillons sont placés dans ce tube et forment un lit catalytique de dimension 2 cm de diamètre sur 1 cm de hauteur. Un thermocouple situé dans le réacteur sert à mesurer avec précision la température au niveau des échantillons. Le chauffage du réacteur est assuré par un four de 10 cm de long. Un thermocouple chromel-alumel intégré au four est utilisé pour sa régulation de température. Les débits de gaz sont contrôlés en entrée et en sortie avec des débitmètres à billes. En sortie, la distribution des produits dans le gaz de sortie est suivie avec un analyseur infrarouge de type URAS 10 qui permet de détecter simultanément le CO et le CO₂. Les deux thermocouples ainsi que l'analyseur IR sont reliés à une carte d'acquisition, elle-même reliée à un ordinateur. Un programme développé sous le logiciel Labview permet de suivre en continu les concentrations données par l'analyseur infrarouge et la température au sein du lit catalytique.

Pour l'étude de la réaction d'oxydation du CO en macroréacteur, la concentration de travail de CO est de 300 ppm dans l'air.

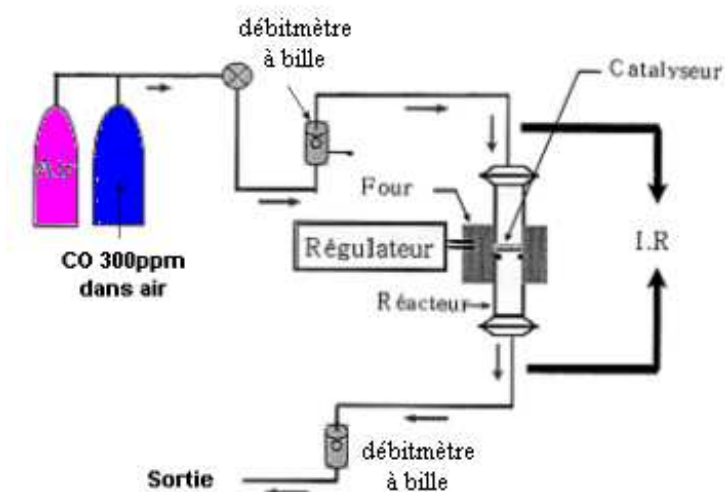


Figure D.1. Schéma du banc de tests pour l'oxydation du CO

D-I-2-b) Macroréacteur et déshydrogénation du méthylcyclohexane

Le banc de tests développé et optimisé (Figure D.2) pour la déshydrogénation du MCH comprend :

- un système de circulation de gaz pour réduire ou oxyder le catalyseur afin de l'activer et de le régénérer
- un système d'évaporation du MCH dont le débit est contrôlé avec une pompe péristaltique et une balance
- un four dans lequel est placé le réacteur (tube en quartz de 0.8 cm de diamètre et de 24 cm de long)
- un condenseur ($T < 0^{\circ}\text{C}$) pour récupérer les produits en sortie
- un débitmètre pour mesurer le débit en sortie de gaz
- un appareil de chromatographie pour analyser la composition de ce gaz.

Les lignes entre l'évaporateur et le four et entre le four et le condenseur sont chauffées afin d'éviter de condenser le MCH et le toluène. Les températures de l'évaporateur, des lignes, du four, sont contrôlées avec un programme écrit sous LABVIEW. Le condensat peut être prélevé à tout moment et analysé par chromatographie gazeuse.

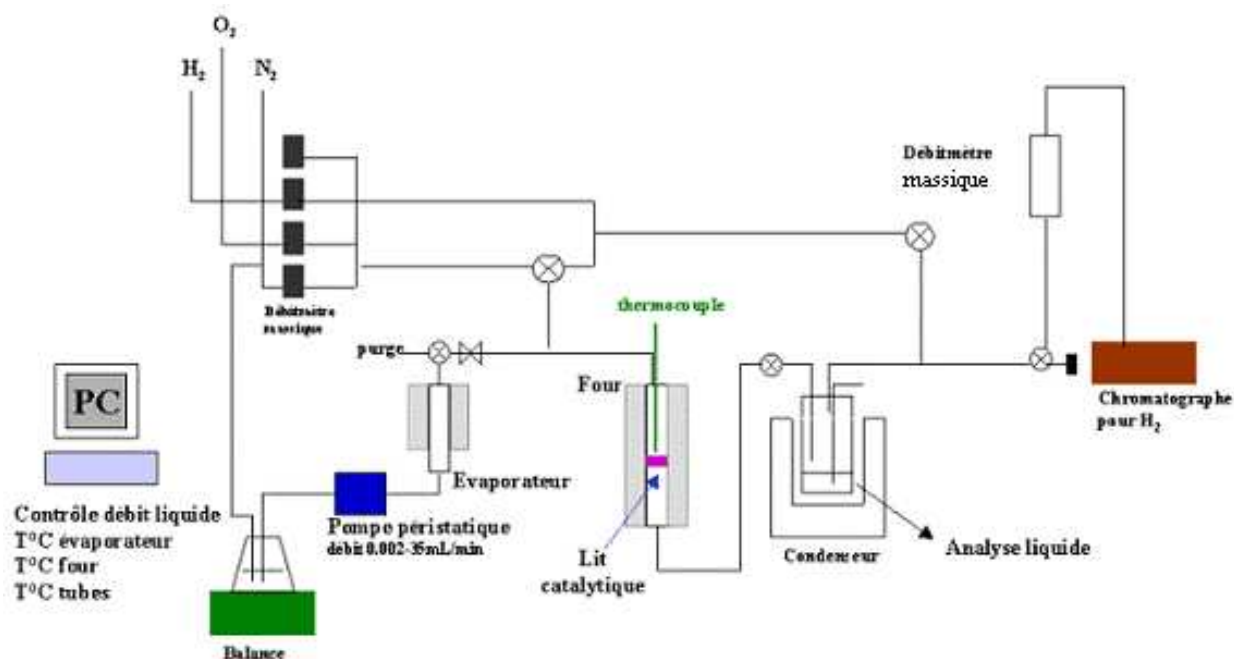


Figure D.2. Schéma du banc de tests pour la déshydrogénation du MCH

D-I-2-c) Microréacteur et oxydation du monoxyde de carbone

La Figure D.3 présente le banc réalisé pour le microréacteur et la réaction d'oxydation du CO. Le microréacteur est placé dans une boîte en laiton. Ce bloc sert à augmenter l'inertie thermique quasiment nulle du microcomposant ou à le chauffer. Pour les expériences, cette boîte est recouverte de laine de verre (Figure D.4). La température du bloc est mesurée avec un thermocouple interne. La température du microréacteur est contrôlée avec un thermocouple placé dans le bloc sur le microréacteur lui-même. Les concentrations du CO et du CO₂ sont suivies avec le même analyseur IR que lors des tests en macroréacteur.

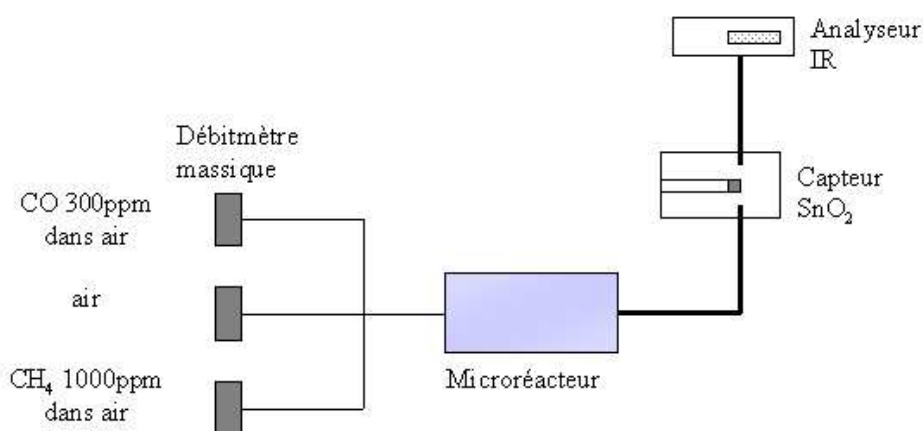


Figure D.3. Schéma du banc de tests pour l'oxydation du CO

Dans le Paragraphe D-III-5, des expériences seront réalisées en couplant un microréacteur à un capteur chimique de pollution dont l'élément sensible est le dioxyde d'étain (Figure D.5). Ce capteur est préparé par sérigraphie au laboratoire MICC de l'Ecole des Mines. Ces expériences viseront à mettre en évidence une nouvelle application des microréacteurs. Les microréacteurs seront en fait utilisés en tant que filtre pour améliorer la sélectivité de ces capteurs et seront placés dans une cellule de volume 225 mL.



Figure D.4. Bloc de laiton isolant et/ou chauffant

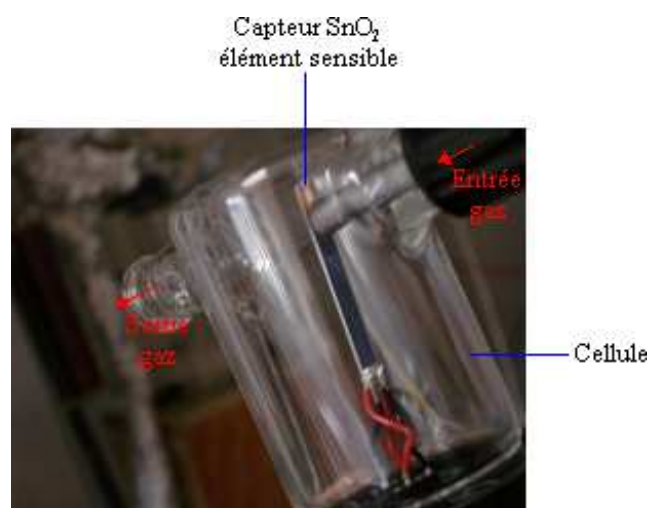


Figure D.5. Cellule dans laquelle est placé le capteur chimique SnO₂

Pour les expériences réalisées sans capteur gaz, la concentration de CO sera fixée à 300 ppm dans l'air. Lors des expériences avec le capteur, le CO sera dilué dans l'air jusqu'à la concentration de 150 ppm et le CH₄ concentré à 500 ppm dans l'air. Ce changement de concentration est utile pour travailler à débit constant dans cette expérience.

D-I-2-d) Microréacteur et déshydrogénation du méthylcyclohexane

La Figure D.6 présente le banc développé pour le microréacteur et la réaction de déshydrogénation du MCH.

Le microréacteur est placé dans la boîte en laiton présentée sur la Figure D.4. Le catalyseur du microréacteur peut être réduit sous hydrogène pur ou régénéré sous air comme dans les tests en macroréacteur. Le microréacteur est alimenté directement en liquide par un pousse seringue Harvard Apparatus PHD 4400. Les produits sont condensés pour être analysés par chromatographie gazeuse. Une ligne a aussi été ajoutée afin de mettre en place un spectromètre de masse contrôlé par un programme Labview.

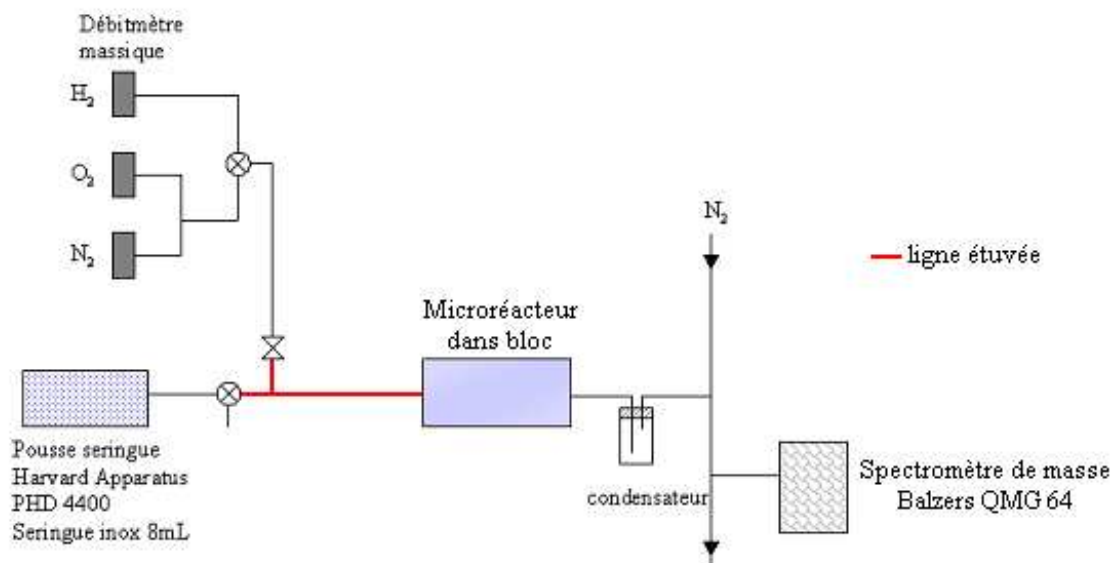


Figure D.6. Schéma du montage pour la réaction de déshydrogénation du MCH

D-I-3 Description des techniques de mesures

D-I-3-a) Analyseur Infrarouge

L'analyseur infrarouge URAS 10 est connecté directement en sortie du macroréacteur et du microréacteur. Cet appareil permet de suivre et de quantifier en continu les concentrations en CO et en CO₂ (0 et 500 ppm) et en CH₄ (0 et 1000 ppm). Le volume des cellules d'analyse de ce système est de l'ordre de 200 mL. Aussi cet appareil donne des indications quasiment instantanées sur la concentration des produits lors de la mise en œuvre de la réaction d'oxydation du CO en macroréacteur. En effet, le débit gazeux injecté étant de 50 mL/min, le délai pour obtenir la réponse en concentration est d'environ 4 min. En comparaison, le débit dans les microréacteurs est faible de l'ordre de 1.5 mL/min pour une pression de 1 bar relatif (voir Figure D.18a). Par conséquent, un délai d'environ 2 h est donc nécessaire pour avoir la concentration définitive en CO et/ou CO₂.

D-I-3-b) Débitmètre massique

Le débitmètre massique (Brooks) utilisé a une gamme de mesure de débits comprise entre 0 et 80 mL/min (peu précis entre 0 et 8 mL/min). Il permet de suivre le débit gaz total formé suite à la réaction de déshydrogénation du MCH dans le macroréacteur. Sachant que la réaction est

sélective et que le MCH et le toluène sont condensés, on admettra que le gaz entrant dans le débitmètre massique est de l'hydrogène. Avec cet appareil, il est donc possible de suivre en continu les variations de débit d'hydrogène formé, de voir son apparition et de constater la désactivation du catalyseur. Cette mesure de débit permet aussi de calculer un rendement Y de la réaction par la relation :

$$Y (\%) = \frac{D_{H_2 \text{ mesuré}}}{3 \times D_{MCH \text{ entré}}} \times 100$$

Le Tableau D.2 reporte les différents débits liquides de MCH utilisés en macroréacteur et microréacteur ainsi que le débit maximum d'hydrogène formé si la réaction était totale. En macroréacteur pour les débits liquides de 0.1 mL/min et de 0.05 mL/min, il est possible de suivre le rendement en hydrogène pour différentes températures relativement facilement avec ce débitmètre massique. Par contre pour des débits inférieurs tels que 0.01 mL/min ou en microréacteur 0.005 mL/min de liquide, cet instrument ne sera pas adapté. Il faudra donc pour suivre la formation d'hydrogène utiliser par exemple le spectromètre de masse.

	Débit liquide MCH mL/min	Débit gaz MCH à 20°C P _{atm} mL/min	Débit d'H ₂ formé à 20°C - P _{atm} (100% de conversion) mL/min
macroréacteur	0.1	16.6	≤ 50
	0.05	8.3	≤ 25
	0.01	1.66	≤ 5
microréacteur	0.005	0.83	≤ 2.4

Tableau D.2. Correspondance entre débit liquide de MCH et débit d'H₂ formé

D-I-3-c) Chromatographie gazeuse (CPG)

La chromatographie gazeuse a été utilisée pour la réaction de déshydrogénation du MCH en macroréacteur et en microréacteur. Ce moyen d'analyse ne permet pas d'avoir des informations en continu sur les produits. Les produits sont d'abord condensés puis analysés au LGPC par CPG (Hewlett-Packard HP 5890 Series II) en injection Splitless en utilisant une colonne de 50 m de long et de 0.2 mm de diamètre interne du type HP-PONA. L'appareil utilise un détecteur FID (détecteur à ionisation de flamme).

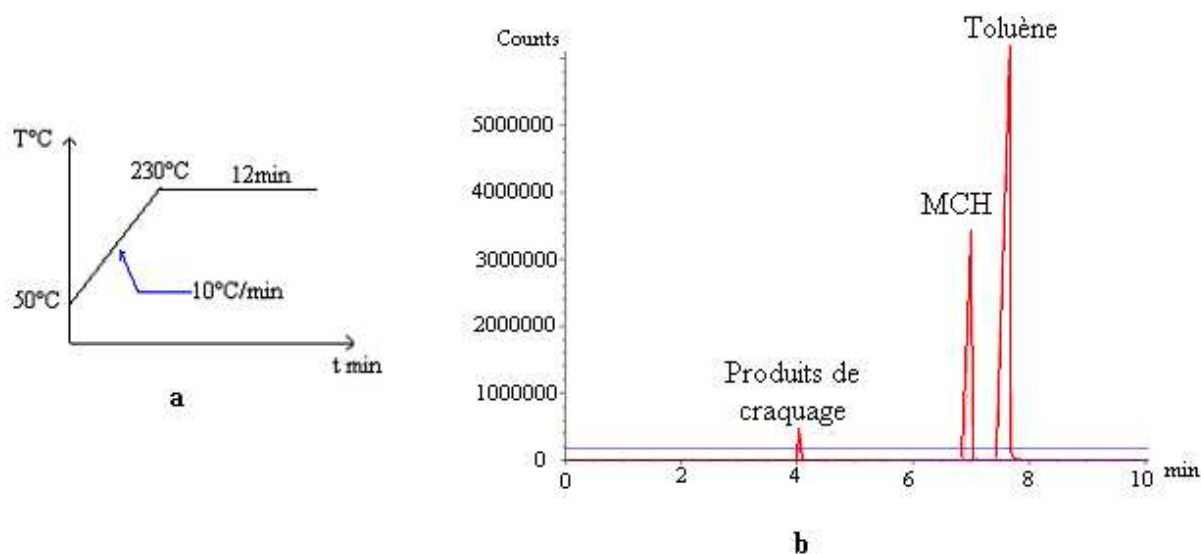


Figure D.7. a) Programme de température pour l'analyse par chromatographie gazeuse
b) Chromatogramme montrant les pics du toluène, du MCH et des produits de craquage de la réaction

La pression en tête de colonne est de 2.5 bars et le débit d'hélium de 0.9 mL/min. Pour obtenir l'analyse des produits, le programme de température est indiqué sur la Figure D.7a.

Dans ces conditions, le temps de rétention du toluène est de 7.7 min et celui du MCH de 7.2 min (Figure D.7b).

D-I-3-d) Spectromètre de masse (MS)

Le spectromètre de masse a été utilisé pour suivre en continu les produits de la réaction de déshydrogénation du MCH formé dans le microréacteur. Il donne ainsi une information plus rapide que la chromatographie gazeuse qui analyse des produits condensés pendant une période de temps. Il devient ainsi possible de suivre, de façon continue, la formation de l'hydrogène et du toluène et la disparition du MCH. La Figure D.8 présente le montage mis en place en aval du microréacteur pour l'intégration du MS sur le banc de tests des microréacteurs.

Le débit en sortie de microréacteur étant faible et le débit demandé par le MS plus important, il n'est pas possible de connecter le MS directement au microréacteur sans risque de pomper dans le microsystème et/ou de casser le filament du spectromètre de masse.

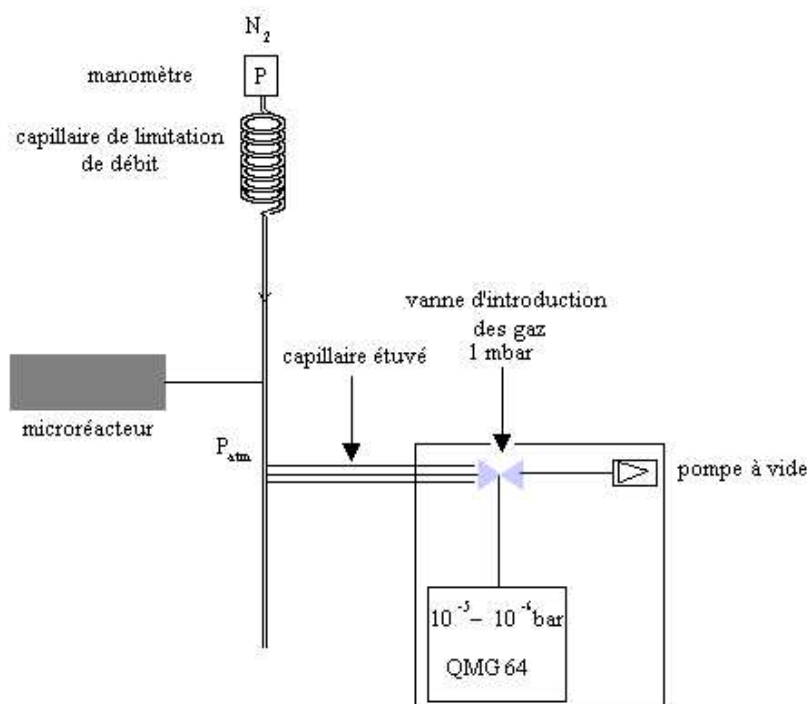


Figure D.8. Schéma du montage du spectromètre de masse sur le banc pour le test des microréacteurs

Pour pallier ce problème, une ligne de dilution d'azote a été installée. Le débit d'azote reste faible de l'ordre 50 mL/h (10 bars) pour avoir la plus grande sensibilité possible au niveau de l'analyse des produits en sortie de microréacteur avec le MS. Ce débit est ajustable avec le manomètre de la bouteille d'azote et est réglé de telle façon qu'au cours de l'expérience, ce signal considéré comme signal de référence soit stable.

Dans un premier temps le spectromètre de masse Balzers QMG 64 a été utilisé pour des réglages préliminaires. Ce MS étant limité à la masse 64, par la suite le MS Omnistar GSD 301C de Pfeiffer Vacuum, automatisé au niveau du système d'introduction des gaz, et pouvant analyser des masses plus élevées du toluène et du MCH a été utilisé. Le Tableau D.3 présente ces différentes masses.

MCH		Toluène	
Masse	Intensité	Masse	Intensité
83	100 %	91	100 %
55	83 %	92	75.6 %
41	58.9 %	39	18.7 %
98	43.8 %	65	13.1 %

Tableau D.3. Masse du MCH et du Toluène pour le spectromètre de masse [10]

Actuellement le spectromètre de masse semble être l'outil le plus approprié pour suivre les produits en sortie de microréacteur.

D-II Premières validations en macroréacteur

Dans cette étude, les catalyseurs platine sur silicium (noté Pt/Si), platine sur silicium noir (noté Pt/Si noir) et platine supporté sur alumine déposé sur silicium oxydée (noté Pt/Al₂O₃/Si) vont être comparés à la fois avec la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO) et avec la réaction de déshydrogénation du MCH et cela en macroréacteur.

D-II-1 Préparation des échantillons

D-II-1-a) Platine pulvérisé

Des échantillons de silicium et de silicium noir (Chapitre C-I) sont recouverts de platine sur une seule face, par la technique de pulvérisation cathodique. Il est possible avec cette méthode de contrôler les épaisseurs déposées et ainsi de tester au cours des différentes expériences l'influence de ces épaisseurs sur la réaction.

D-II-1-b) Platine supporté sur alumine

Le catalyseur Pt/Al₂O₃ est déposé uniquement sur des plaques en silicium oxydé. Les échantillons sont préparés de la façon suivante :

- Prétraitement par la solution basique de type Brown (Chapitre C)
- Enduction des échantillons par trempage dans la suspension de boehmite (Chapitre C)
- Séchage à 100°C en étuve
- Calcination pendant 4h à 600°C sous air
- Imprégnation des échantillons pendant 3h avec la solution de toluène contenant le précurseur de platine (Chapitre C)
- Séchage à nouveau à 100°C en étuve
- Calcination à 400°C sous air pendant 4h

Avec cette méthode, contrairement à la pulvérisation du platine, les deux faces du silicium sont recouvertes de catalyseur.

D-II-1-c) Mise en forme du lit catalytique

Les échantillons sont découpés aux dimensions $1*1*0.5 \text{ mm}^3$ et introduits dans le réacteur en quartz de diamètre 0.8 cm. Le lit catalytique ainsi obtenu a une hauteur de 1 cm. Pour cette configuration la masse d'échantillons introduits dans le macroréacteur est de 1g. Quatre catalyseurs sont mis en œuvre pour la réaction d'oxydation du CO et la déshydrogénation du MCH:

- Pt/Si avec une épaisseur de 200 nm de Pt déposé par pulvérisation cathodique
- Pt/Si noir avec une épaisseur de 20 et 200 nm de Pt déposé par pulvérisation cathodique
- Pt/Al₂O₃/Si

D-II-2 Oxydation du monoxyde de carbone

D-II-2-a) Mode opératoire

Au cours des tests réalisés à pression atmosphérique, le débit est fixé à 3 L/h dans le réacteur. Les tests catalytiques consistent à mesurer la concentration du CO et du CO₂ en sortie de réacteur dans le domaine de températures compris entre 20°C et 200°C afin d'établir la courbe caractéristique de la conversion en CO en fonction de la température. La conversion en CO est définie par la formule:

$$X_{CO} = \frac{F_{CO \text{ entrée}} - F_{CO \text{ sortie}}}{F_{CO \text{ entrée}}}$$

avec F_{CO} débit molaire en mol/s

En considérant que le débit est constant et comme on se place en excès d'air, la conversion en CO peut s'écrire :

$$X_{CO} = \frac{C_{CO \text{ entrée}} - C_{CO \text{ sortie}}}{C_{CO \text{ entrée}}}$$

avec C_{CO} concentration en CO

Le protocole pour ce test est le suivant :

- mise en chauffe à la température T_0 désirée du réacteur sous air 3 L/h pendant 20 min
- injection du gaz réducteur à un débit de 3 L/h pendant 20 min
- mesure de la concentration en CO et CO₂ à l'aide de l'analyseur IR

- injection d'air à un débit de 3 L/h
- mise en chauffe du réacteur à une température $T_0 + T$ sous air pendant 20 min
- le cycle est répété jusqu'à la température finale.

D-II-2-b) Résultats

Une première série d'expériences a été effectuée avec du silicium seul sans platine. Aucune conversion dans la gamme de température testée n'a été observée.

Puis les échantillons Pt/Si et Pt/Si noir avec une épaisseur de platine de 200 nm (Figure D.9) ont été testés.

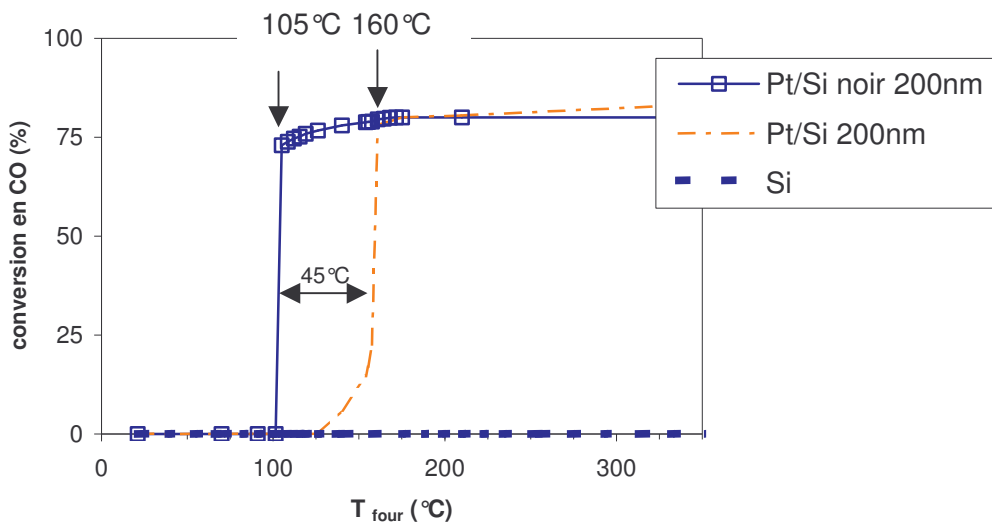


Figure D.9. Macroréacteur et oxydation du CO (300 ppm dans l'air) pour un film de Pt de 200 nm

Pour cette réaction, il se produit un emballement thermique dû au caractère exothermique de la réaction et donc un allumage. Cet emballement est caractérisé par une température d'allumage qui correspond à la température minimum nécessaire pour initier la réaction d'oxydation. Cette température d'allumage de la réaction pour le catalyseur Pt/Si est de 145°C. A partir de cette température, la conversion passe rapidement de 0 % à environ 80 %. Le comportement du catalyseur Pt/Si noir est similaire. Par contre, sa température d'allumage est inférieure puisqu'elle se situe autour de 100°C. Ainsi comme la nature et l'épaisseur du platine sont identiques pour les deux catalyseurs, l'amélioration de l'activité catalytique avec le catalyseur Pt/Si noir provient essentiellement de l'augmentation de surface du silicium.

Un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood permet de décrire la loi cinétique pour la réaction d'oxydation du CO [1]:

$$r = \frac{k.C_{CO}.C_{O_2}}{(1 + K.C_{CO})^2}$$

Dans les conditions expérimentales, la valeur numérique du terme $K.C_{CO}$ est proche de 1. Pour le développement suivant, on considérera donc deux situations extrêmes pour simplifier la loi de vitesse :

$$K.C_{CO} \gg 1 [1] \quad r = \frac{k}{K^2} \frac{C_{O_2}}{C_{CO}}$$

$$K.C_{CO} \ll 1 \quad r = k.C_{CO}.C_{O_2}$$

Pour les deux catalyseurs Pt/Si noir et Pt/Si, le rapport des vitesses à la température d'allumage donné, en appliquant les deux situations extrêmes pour la loi de vitesse :

$$\frac{\frac{k_1}{K_1^2} \frac{C_{O_2}}{C_{CO}}}{\frac{k_2}{K_2^2} \frac{C_{O_2}}{C_{CO}}} \leq \frac{r_1}{r_2} \leq \frac{k_1.C_{CO}.C_{O_2}}{k_2.C_{CO}.C_{O_2}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{k_1}{K_1^2} \frac{K_2^2}{k_2^2} \leq \frac{r_1}{r_2} \leq \frac{k_1}{k_2}$$

avec le catalyseur Pt/Si noir noté (1)

le catalyseur Pt/Si noté (2)

On admettra que la constante de vitesse k est proportionnelle à la masse de métal actif et donc de la surface exposée de métal actif :

$$r = A.S_{active} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

A une fonction de C_{CO} et C_{O_2}

S_{active} surface active de Pt

E_a énergie d'activation J/mol

R constante de gaz parfait J/K/mol

T température K

Alors avec $K = K_0 \exp(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT})$ [11], il vient :

$$\frac{S_{active_1}}{S_{active_2}} \exp \left[\frac{-(E_a - 2\Delta H_{ads})}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \leq \frac{r_1}{r_2} \leq \frac{S_{active_1}}{S_{active_2}} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

On fera maintenant l'hypothèse qu'aux températures d'allumage, les conversions étant les mêmes (10%), les vitesses seront également les mêmes d'où $\frac{r_1}{r_2} = 1$ et :

$$\exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \leq \frac{S_{active_1}}{S_{active_2}} \leq \exp \left[\frac{E_a - 2\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

L'énergie d'activation pour un catalyseur chargé à 1 % en masse de Pt/Al₂O₃ est de 75.41 kJ/mol et la valeur d'adsorption de CO est de -3.127 kJ/mol [11].

Les températures obtenues pour un taux de conversion de 10% sont de 102°C pour le catalyseur Pt/Si noir et de 147°C pour le catalyseur Pt/Si. Le rapport des surfaces actives calculé à partir de ces données devient:

$$13 \leq \frac{S_{ac1}}{S_{ac2}} \leq 16$$

Si on considère une énergie d'activation de 90.6 kJ/mol [11] avec une chaleur d'adsorption nulle, le rapport des surfaces actives a pour valeur :

$$\frac{S_{ac1}}{S_{ac2}} \leq 22$$

On peut donc considérer que ce rapport est compris :

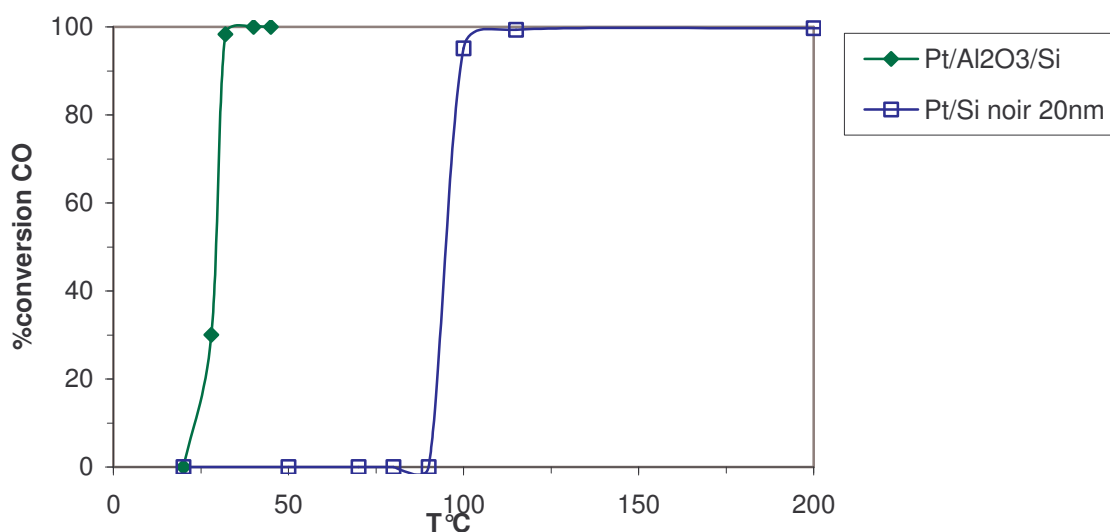
$$10 \leq \frac{S_{ac1}}{S_{ac2}} \leq 20$$

Ce résultat montre que même si la surface mesurée par la méthode BET pour les deux catalyseurs est négligeable, la structuration du silicium augmente la surface active. Sachant que l'expérience n'a pas été reproduite autant qu'elle aurait dû être pour conclure strictement, l'augmentation de surface active avec la structuration du silicium sera considérée être d'un facteur supérieur à 10. Ces expériences servent essentiellement à mettre en évidence les différences d'activité des catalyseurs afin de sélectionner le catalyseur qui sera introduit ultérieurement dans le microréacteur.

Aussi pour la réaction de déshydrogénation du MCH, le catalyseur Pt/Si noir sera donc testé préférentiellement.

Une autre expérience a permis d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche de platine pulvérisé et de comparer les catalyseurs Pt/Si noir et Pt/Al₂O₃ toujours pour la réaction d'oxydation du CO.

Le catalyseur Pt/Si noir dont les résultats sont reportés sur la Figure D.10 a une épaisseur de 20 nm, soit 10 fois inférieure à celle précédemment utilisée pour la comparaison de l'influence du substrat (Figure D.9). La température d'allumage pour le catalyseur Pt/Si noir 20 nm est d'environ 100°C, température voisine de celle observée pour l'échantillon Pt/Si noir 200 nm. Ainsi, quelle que soit l'épaisseur du film de platine, la température d'allumage pour ces deux épaisseurs est similaire. Ceci prouve que la réaction d'oxydation du CO a lieu à la surface de la couche de platine pulvérisé et non dans l'épaisseur. Le platine ainsi pulvérisé semble donc être un film déposé de façon continue sur le substrat de silicium noir. La surface catalytique mise en jeu pour cette réaction correspond à la surface géométrique du platine sur silicium noir.



**Figure D.10. Macroréacteur et réaction d'oxydation du CO (300 ppm dans l'air)
Comparaison Pt / Si noir et Pt / Al₂O₃**

Les expériences décrites Figure D.10 ont permis de comparer le catalyseur Pt/Si noir avec le catalyseur Pt/Al₂O₃/Si pour la réaction d'oxydation du CO. La différence majeure entre ces deux catalyseurs est la température d'allumage. Le résultat est assez remarquable puisque cette température est d'environ 25°C pour le Pt/Al₂O₃/Si, donc très nettement inférieure à

celle observée pour le Pt/Si noir (95°C). Le catalyseur Pt/Al₂O₃/Si apparaît par conséquent plus actif que le catalyseur Pt/Si noir. Ce catalyseur Pt/Al₂O₃/Si semble donc mieux dispersé que le Pt/Si noir et doit donc présenter une surface active plus élevée.

D-II-3 Déshydrogénation du méthylcyclohexane

Les résultats obtenus avec la réaction d'oxydation du CO ont montré que le catalyseur Pt/Al₂O₃/Si était le catalyseur le plus actif. Pour confirmer les résultats, une comparaison des deux catalyseurs a été effectuée avec la réaction de déshydrogénation du MCH.

D-II-3-a) Mode opératoire

Une fois le catalyseur déposé sur le substrat en silicium, les échantillons sont réduits dans un four à 400°C pendant 4 h sous hydrogène pur. Ils sont ensuite placés dans le macroréacteur en quartz sur un fritté. Les échantillons sont de nouveau réduits pendant 2 h sous hydrogène pur à 370°C pour que le platine soit totalement désoxydé. Durant cette réduction, le MCH est vaporisé et évacué en purge. Cette opération sert à mettre en régime le produit de départ pour l'injecter dès la fin de la réduction dans le système.

D-II-3-b) Résultats

Des expériences préliminaires sur le banc de test utilisé au laboratoire du Génie des Procédés Catalytiques (LGPC) ont permis de dimensionner le banc de test servant à comparer quantitativement l'activité des deux systèmes catalytiques.

Suite à ces expériences, un banc plus spécifique a été développé, similaire à celui de la Figure D.2. Le réacteur utilisé est un tube en quartz de diamètre 2 cm placé dans un petit four. Le lit de silicium recouvert de catalyseur a une hauteur de 1 cm.

Les tests avec ce montage ont été réalisés à la pression atmosphérique, à la température de 370°C avec un débit de MCH de 0.1 mL/min évaporé à 110°C. Les deux catalyseurs Pt/Al₂O₃/Si et Pt/Si noir ont été comparés à un catalyseur platine supporté sur alumine déposé sur un tube en inox de longueur 4 cm long et de diamètre 0.4 cm (noté Pt/Al₂O₃/inox).

Les résultats de ces expériences sont présentés sur la Figure D.10.

Le catalyseur Pt/Si noir ne semble pas avoir d'activité pour cette réaction puisque seulement quelques pourcents de toluène sont analysés dans le condensat recueilli au cours de l'expérience. A l'inverse, les catalyseurs Pt/Al₂O₃/Si et Pt/Al₂O₃/inox ont une activité

catalytique avec un comportement similaire (Figure D.11). Toutefois, il semble y avoir une désactivation plus rapide avec le support silicium car au bout d'une heure, le catalyseur Pt/Al₂O₃/Si a perdu 14 % de son activité initiale tandis que le catalyseur Pt/Al₂O₃/inox n'a perdu que 8 %.

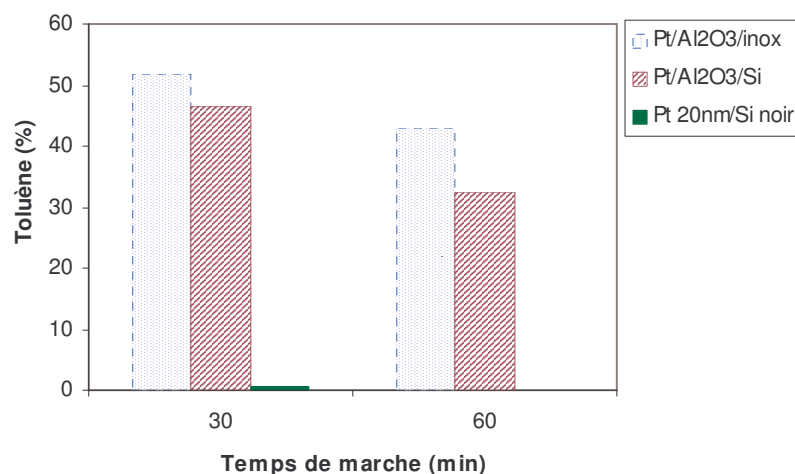


Figure D.11. Résultats avec le premier banc de test développé à l'Ecole des Mines de Saint Etienne pour la réaction de déshydrogénation du MCH en macroréacteur

Plusieurs paramètres peuvent entrer en jeu dans la désactivation rapide du catalyseur Pt/Al₂O₃/Si :

- l'homogénéité en température du four. Celui utilisé dans ce montage a une zone homogène très restreinte
- une trop faible température d'évaporation

Pour améliorer ces paramètres, un four plus grand et plus homogène a été installé sur le montage avec un réacteur en quartz de 0.8 cm de diamètre. La température de l'évaporateur est maintenant fixée à 170°C ainsi que la ligne chauffante entre l'évaporateur et le four.

Les résultats obtenus avec ces modifications sont reportés sur la Figure D.12.

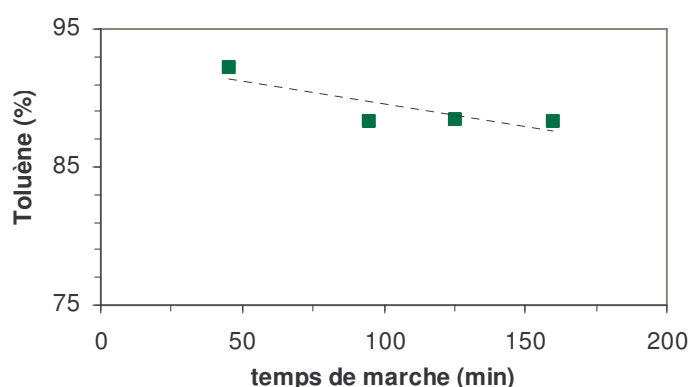


Figure D.12. Conversion en toluène en fonction du temps pour Pt/Al₂O₃/Si à 370°C pour un débit liquide de MCH de 0.1mL/min

Ces modifications ont permis d'obtenir une désactivation plus lente car sur une période de 2h, le catalyseur voit son activité initiale diminuée seulement de 5 %.

La Figure D.13 présente des expériences réalisées à 370°C avec le catalyseur Pt/Al₂O₃/Si pour des débits de MCH liquide de 0.01 mL/min, 0.05 mL/min et 0.1 mL/min. Pour augmenter la conversion d'un réactif dans un réacteur, il est nécessaire d'abaisser le débit en entrée de réacteur. Cependant, les résultats montrent que la conversion de départ est sensiblement la même pour les trois débits étudiés. Par contre, pour le débit de 0.05 mL/min, le catalyseur semble se désactiver plus rapidement car le temps de séjour est plus long ce qui peut accentuer la dégradation du catalyseur.

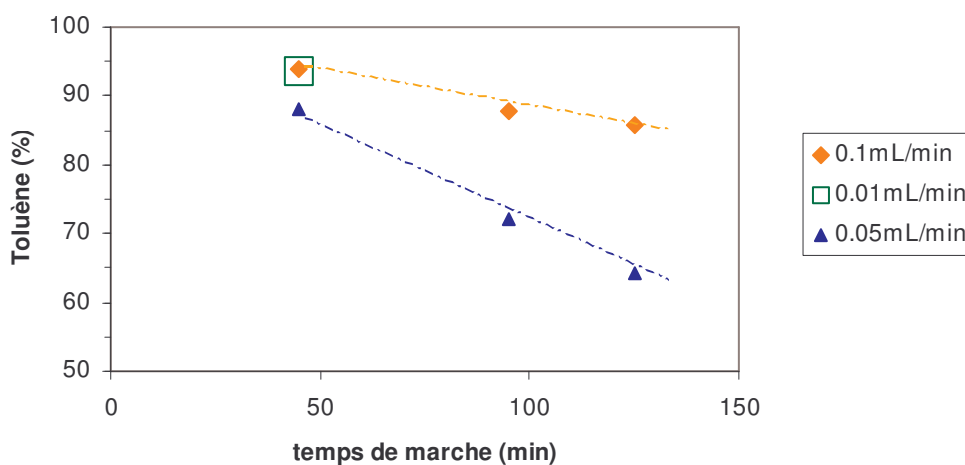


Figure D.13. Conversion en toluène en fonction du temps pour Pt/Al₂O₃/Si à 370°C pour des débits liquides de MCH de 0.1, 0.01 et 0.05 mL/min

Des expériences à des débits différents ont aussi été réalisées avec le catalyseur Pt/Si noir. La réaction de déshydrogénation du MCH étant une réaction lente, le MCH n'a peut-être pas eu le temps de réagir avec le platine pulvérisé pour un débit de 0.1 mL/min (Figure D.11). Le débit a donc été divisé d'un facteur 10, ce qui aurait dû fortement augmenter la conversion en MCH. En fait, aucune amélioration n'a été remarquée.

Différentes épaisseurs de platine pulvérisé 20 nm, 10 nm, 5 nm ont été testées sur des substrats Si noir, mais aucune activité catalytique n'a été observée pour ces catalyseurs et avec cette réaction. L'influence de l'épaisseur de platine pulvérisé est négligeable et confirme les résultats obtenus pour la réaction d'oxydation du CO

D-II-4 Conclusion sur le choix du catalyseur

Au vu des résultats présentés pour la réaction d'oxydation du CO et la déshydrogénation du MCH en macroréacteur, le catalyseur Pt/Al₂O₃/Si semble être le plus actif. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces résultats. D'une part la surface exposée avec un catalyseur Pt/Al₂O₃/Si est supérieure à celle obtenue avec un catalyseur Pt/Si noir (Tableau D.4). D'autre part, il est connu que le catalyseur Pt/Al₂O₃/Si préparé par imprégnation/calcinage/réduction forme des cristallites de platine de taille comprises entre 1 et 3 nm. Les atomes de cette phase active se dispersent plus facilement sur le support en alumine alors que le platine pulvérisé conduit à un film continu. Ainsi la préparation d'un catalyseur avec la méthode de pulvérisation pour la réaction de déshydrogénation du MCH ne semble pas adaptée. La même conclusion a été notée dans la littérature par Yeong et al [12] pour un catalyseur palladium et une réaction gaz/liquide/solide pour la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène.

Catalyseur Support	Pt/Al ₂ O ₃ SiO ₂ prétraité Brown	Pt pulvérisé Si noir
Pt ppm en masse (analyse ICP)	916	435
Al % en masse (analyse ICP)	0,64	0,0024
Pt surface exposée en cm ² /g _{Si} (Détail calcul voir Annexe 7)	1200	100-200

Tableau D.4. Comparaison des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt pulvérisé

Ainsi même si la préparation du platine pulvérisé est plus simple, les microréacteurs avec le catalyseur platine supporté sur alumine seront mis en œuvre puisque le platine pulvérisé n'est pas actif pour la réaction considérée.

D-III Conception d'un nouveau microréacteur et mise en œuvre des réactions

A la suite de ces expériences, un nouveau microréacteur a été conçu pour adapter le microsysteme à plusieurs contraintes:

- exigences de la réaction de déshydrogénation du MCH (temps de séjour)
- ouvertures d'entrée et de sortie plus larges par rapport au microsysteme enzymatique présentés dans le chapitre B et C pour utiliser des capillaires métalliques.

D-III-1 Dimensionnement d'un nouveau microréacteur à partir des résultats obtenus en lit fixe

D-III-1-a) Calcul pour la conception d'un nouveau microréacteur

Les différents calculs ont été faits en prenant en compte la valeur de productivité de 0.0723 mol/min/g_{Pt/Al₂O₃} obtenue pour une conversion de 46% de MCH, au débit liquide de 0.1 mL/min avec un catalyseur Pt/Al₂O₃/Si de masse 5 mg (Figure D.11) et dans l'hypothèse d'un fonctionnement du microréacteur en régime chimique.

Le dimensionnement du microréacteur a été réalisé par le CEA-LETI. Ce dimensionnement prend en compte des contraintes technologiques et des coûts de fabrication des microcomposants (centrage du motif, nombre de microréacteurs sur un wafer). Sur un wafer de 10 cm de diamètre, nous avons choisi de réaliser 10 microréacteurs avec une grande surface développée. Suite aux contraintes précédemment citées, la surface du nouveau microréacteur a été fixée à 4000 mm² ce qui d'après le Tableau D.5 est 10 fois supérieure à celle du microréacteur enzymatique (chapitre B). Cette surface correspond aussi à la surface des puces de 1mm² mises en œuvre lors de la réaction de déshydrogénation du MCH réalisée dans le macroréacteur.

	Microréacteur enzymatique L=20mm	Microréacteur catalytique Serpentin	Rapport microréacteur catalytique / enzymatique
S avec plot mm²	272	4130	12.1
S sans plot mm²	32	420	
S avec plot/S sans plot	8.5	10	

Tableau D.5. Comparaison Surface Ancien/Nouveau microréacteur

Pour augmenter la surface développée par rapport au microréacteur enzymatique, le nouveau microréacteur a un canal gravé en forme de serpentín sur une largeur de 1.5 cm et une longueur de 2 cm (Figure D.15). Ce canal est toujours microstructuré avec des plots car ils permettent par rapport à un canal vide d'augmenter la surface, et par conséquent la surface de catalyseur, mais aussi le rapport surface sur volume (Tableau D.6). Cette grandeur surface sur volume est très importante dans les transferts thermiques et massiques entre les gaz et la surface du solide.

	Microréacteur enzymatique L=20mm	Microréacteur catalytique Serpentin	Rapport microréacteur catalytique / enzymatique
V sans plot mm³	1.1	16.3	14.8
V avec plot mm³	1.5	21	14
S/V avec plot mm²/mm³	246	254	1.03
S/V sans plot mm²/mm³	22	20	0.9

Tableau D.6. Comparaison Surface/volume des microréacteurs enzymatiques et catalytiques

En supposant que la teneur en Pt sur Al₂O₃ dans le microréacteur est identique à celle sur les puces utilisées en macroréacteur et que la masse volumique du Pt/Al₂O₃ est de 1 g/cm³, il est possible à partir du débit liquide de MCH de déterminer l'épaisseur de catalyseur pour une productivité de 0.0723 mol/min/g_{Pt/Al₂O₃}. La Figure D.14 présente les résultats de ce calcul. Le débit liquide de 0.1 mL/min utilisé lors des tests en macroréacteur conduit à une épaisseur de 2.5 µm d'alumine dans le microréacteur ce qui est relativement important et risque d'obstruer les canaux. Aussi des débits de 0.01 mL/min et 0.005 mL/min de MCH liquide seront testés dans les microréacteurs.

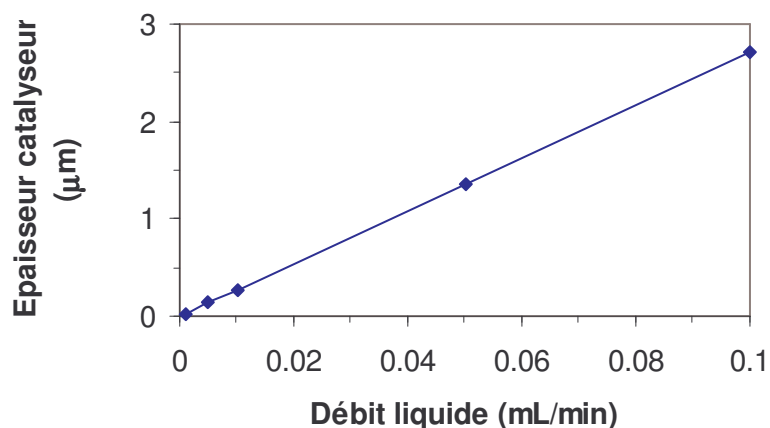


Figure D.14. Epaisseur de catalyseur dans les microréacteurs en fonction du débit liquide de MCH pour une productivité de $0.0723 \text{ mol/min/g}_{\text{Pt/Al}_2\text{O}_3}$

D-III-1-b) Nouveau microréacteur développé par le CEA-LETI

Lors de cette phase de conception, deux nouveaux microréacteurs ont été intégrés au wafer, l'un comportant un serpentín noté large, et l'autre avec un serpentín plus fin pour obtenir des temps de séjour différents (Figure D.15). La Figure D.16 présente des photographies réalisées au MEB du nouveau microréacteur. Ce microréacteur comprend en plus de la zone de réaction une zone d'évaporation qui peut permettre de réaliser deux étapes sur une même puce.

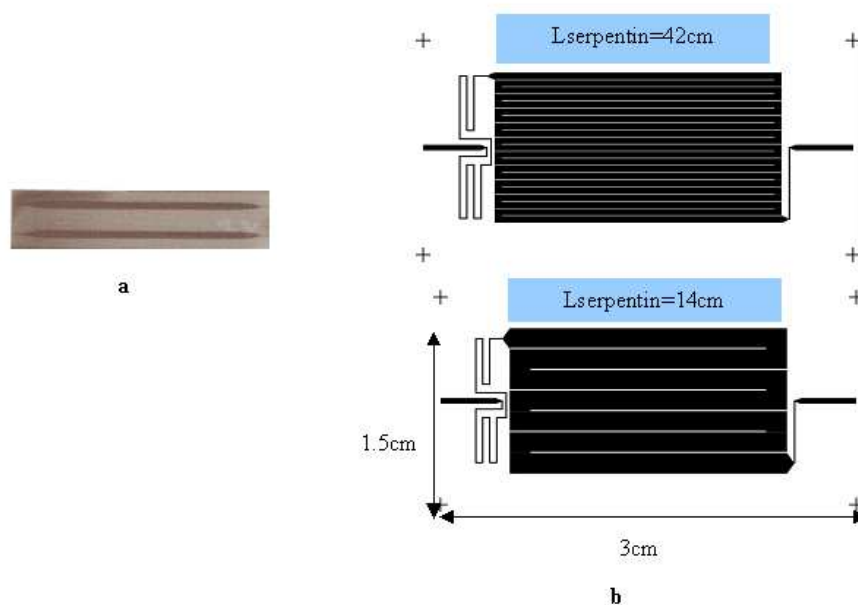


Figure D.15. a) Ancien microréacteur avec 2 canaux de 20 mm de long fermé avec un capot en silicium – Image Caméra IR b) Schéma nouveau microréacteur haut serpentín fin/bas serpentín large

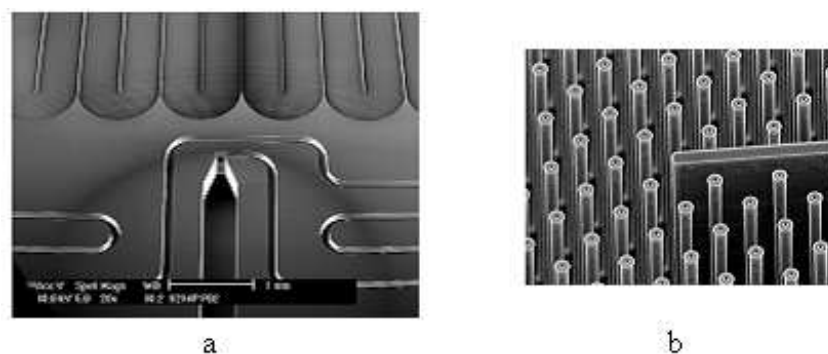


Figure D.16. Nouveau microréacteur a) Entrée/zone d'évaporation / zone de réaction en serpentin b) Agrandissement de la zone de réaction dans un virage / piliers / mur entre deux canaux (MEB)

Le Tableau D.7 reprend plus précisément les caractéristiques de la nouvelle géométrie des microréacteurs et la compare à celle des microréacteurs enzymatiques. Il montre essentiellement que les dimensions du canal d'entrée et de sortie ont été augmentées par rapport au microréacteur enzymatique et que ce nouveau microréacteur possède une zone susceptible de jouer le rôle d'évaporateur.

	Microréacteur enzymatique	Microréacteur catalytique
Capillaire	ID=40 μ m / OD=104 μ m	ID=104 μ m / OD=365 μ m
Entrée canal	100 μ m	350 μ m
Profondeur canal	100 μ m	100 μ m
Evaporateur	Non	Oui longueur=3.45 cm
Zone de réaction	Canal ligne	Canal serpentin
Longueur/largeur	L/l=2 / 0.1	serpentin fin L/l = 42 / 0.05
cm		Serpentin large L/l = 14 / 0.15
Piliers	ϕ =5 μ m /espacement=5 μ m	

Tableau D.7. Comparaison des géométries du microréacteur enzymatique et catalytique

ID : diamètre interne

OD diamètre externe

D-III-1-c) Perte de charge dans les microréacteurs

Pour étudier la perte de charge et le temps de séjour dans les microréacteurs, un banc présenté sur la Figure D.17 a été développé. Une pression est imposée avec le manomètre placé sur la bouteille d'azote. La pression mesurée avec la jauge de pression est une pression relative et va

correspondre à la perte de charge puisqu'en sortie de microréacteur la pression est considérée comme étant la pression atmosphérique. Le débit gazeux est mesuré en sortie de microréacteur avec une éprouvette graduée plongée dans l'eau et un chronomètre.

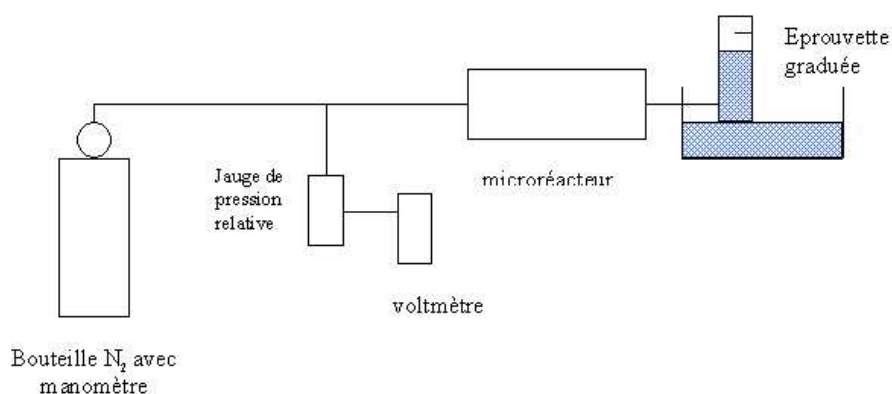


Figure D.17. Schéma du montage pour la mesure de la perte de charge

Les résultats de ces expériences sont reportés sur la Figure D.18.

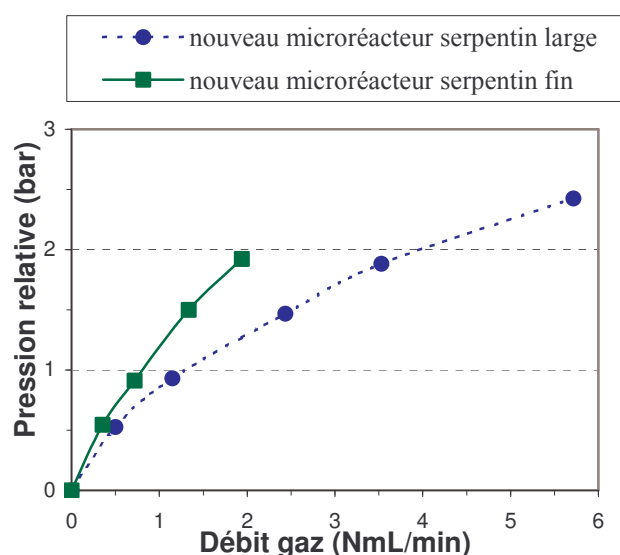


Figure D.18. Mesure de la pression en fonction du débit gaz dans un microréacteur

Les deux configurations de microréacteurs développés pour la réaction de déshydrogénation du MCH conduisent à des débits de sortie de quelques mL/min pour des pressions faibles. Cette expérience a permis de vérifier que la perte de charge était plus faible dans le microréacteur conçu avec un serpentin large.

Au stade de l'étude, la chimie mise en œuvre dans les microréacteurs ne permettra pas de différencier ces deux réacteurs. On utilisera, tout de même, préférentiellement le microréacteur avec un serpentin large dont la perte de charge est la plus faible.

D-III-2 Etapes de préparation du microréacteur

Le microréacteur en silicium, obtenu par gravure profonde au CEA-LETI est fermé avec un capot en pyrex par scellement anodique. Il doit subir des étapes de préparation afin d'être opérationnel pour les différentes réactions catalytiques.

Ces étapes sont décrites dans le Tableau D.8. Le microréacteur est enduit deux fois sous vide avec une calcination entre les deux enductions pour augmenter la quantité d'alumine dans le microréacteur et par conséquent favoriser la dispersion de la phase active. Puis l'élément chauffant est déposé et les capillaires mis en place avant l'introduction du précurseur de platine à cause de la température de recuit de la phase active qui est inférieure à 600°C.

Le précurseur est inséré dans le microréacteur par circulation dans les capillaires métalliques.

1 ^{ère} enduction de la suspension sous vide	séchage 100°C / calcination à 600°C - 2h	1 jour
2 ^{ème} enduction de la suspension sous vide	séchage 100°C	
Dépôt des résistance de Pt par sérigraphie	séchage 100°C	
Dépôt des connexions en or par sérigraphie	séchage 100°C	
Collage fil d'or avec encre d'or	séchage 100°C / calcination à 600°C - 4h	
Consolidation de la connexion - encre verre	séchage 100°C / recuit à 600°C - 1h	1 jour
Dépôt du diélectrique par sérigraphie	séchage 100°C / recuit à 600°C - 1h	
Collage des capillaires Platine	séchage 100°C	2 jours
métalliques Verre	séchage 100°C / recuit à 600°C - 1h	
Insertion du précurseur de platine	Imprégnation 3h	1 jour
par circulation à travers les capillaires	séchage 100°C / recuit à 400°C - 4h	

Tableau D.8. Etapes de préparation du microréacteur

Chaque microréacteur est préparé de façon individuelle. Pour obtenir un microréacteur catalytique, 5 jours de préparation sont nécessaires à cause des délais provenant des séchages, des recuits/calcinations, des vérifications au niveau du fonctionnement de l'élément chauffant et au niveau de l'étanchéité de la connectique. Avec la connectique métallique, une trentaine de microréacteurs a été préparée pour l'ensemble des expériences réalisées dans la suite de l'étude.

D-III-3 Expériences d'oxydation du monoxyde de carbone en microréacteur

D-III-3-a) Mode opératoire

La réaction d'oxydation du CO est mise en œuvre à différentes températures dans le microréacteur. Au vu des faibles débits gazeux en sortie de microréacteur et du volume des cellules de l'analyseur, le protocole pour la réalisation de cette expérience est différent de celui mis en place pour les réactions en macroréacteur. Ce mode opératoire est le suivant :

- mise en chauffe à la température T_0 désirée du réacteur sous air
- injection du gaz réducteur CO 0.1 L/h
- mesure de la concentration au cours du temps de CO et CO₂
- observation de la stabilisation des concentrations sur le programme Labview
- mise en chauffe du réacteur à une température T_0+T toujours sous CO (pas de passage sous air)
- le cycle est répété jusqu'à la température finale.

D-III-3-b) Résultat

Le microréacteur a été placé dans le bloc présenté sur la Figure D.4 et chauffé soit avec sa résistance chauffante intégrée soit avec ce même bloc. La mesure de la température est faite avec un thermocouple collé au microréacteur. Une expérience à blanc avec un microréacteur enduit d'alumine ne contenant pas de platine a donné une conversion nulle pour la réaction d'oxydation du CO dans la gamme de température 20°C à 100°C.

Un microréacteur avec le catalyseur platine supporté sur alumine a ensuite été testé. Les résultats de cette expérience sont reportés sur la Figure D.19a. Que le microréacteur soit chauffé de façon externe ou avec sa propre résistance, la réaction d'oxydation du CO commence quasiment à température ambiante pour atteindre 100% de conversion en CO₂ entre 55°C et 60°C. L'écart de températures observé entre les deux systèmes de chauffage n'est pas significatif et peut être justifié par l'emplacement du thermocouple de mesure, collé sur la résistance en chauffe dans le cas de la courbe présentée sur la Figure D.19a, formée par des triangles.

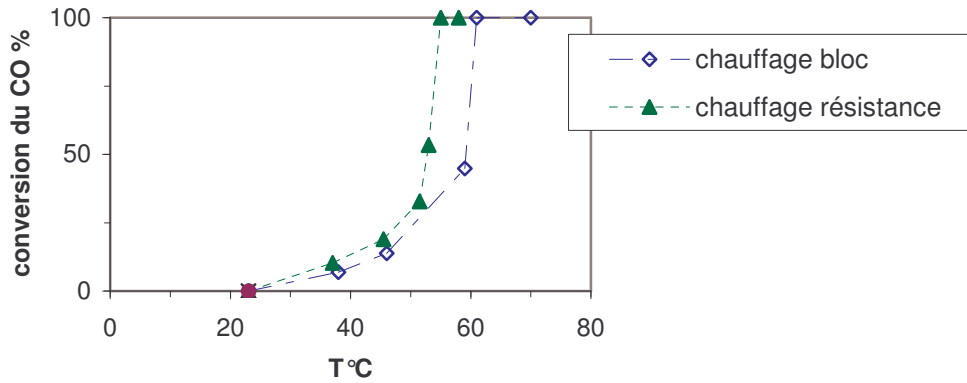


Figure D.19. Microréacteur et la réaction d'oxydation du CO

Si on suppose que le microréacteur est un réacteur piston idéal :

$$dX = \frac{r}{C_0} d\tau$$

X conversion

τ temps de séjour

C_0 concentration d'entrée en CO

r vitesse de réaction

Pour les très faibles conversions, la conversion en CO varie très peu entre l'entrée et la sortie du réacteur. On peut alors écrire :

$$X = \frac{r}{C_0} \tau$$

A deux températures T_1 et T_2 , pour une même concentration d'entrée en CO et en oxygène, pour un même débit et en considérant que seule la constante de vitesse k varie avec la température (cf discussion p 170-171), on peut écrire :

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{X_1}{X_2} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

k constante de vitesse

E_a énergie d'activation J/mol

R constante de gaz parfait J/K/mol

Ainsi en prenant le logarithme de l'expression précédente et les températures lues sur les courbes pour une conversion inférieure à 10%), il est possible de déterminer l'énergie d'activation de la réaction. L'énergie d'activation obtenue, compte tenu des imprécisions sur

la température de chauffage et sur la température du catalyseur, est de l'ordre de 78 kJ/mol pour la réaction et le microréacteur considéré, ce qui est similaire à celle répertoriée dans la littérature (Tableau D.9).

Catalyseur	Microréacteur [1] Ea (kJ/mol)	Macroréacteur Ea (kJ/mol)
0,3 wt% Pd/Al ₂ O ₃	125.8	125.4 [13]
1 wt% Pt/Al ₂ O ₃	83.6	90.2 [11]
1 wt% Rh/Al ₂ O ₃	115.4	100.3-129.6 [14]

Tableau D.9. Energie d'activation pour différents catalyseurs et pour la réaction d'oxydation du CO

En conclusion, ces expériences avec la réaction d'oxydation du CO montrent en premier lieu que le microréacteur contient bien du platine. Mais il est impossible de cette façon de déterminer sa distribution dans le microréacteur afin de savoir s'il est le plus efficace possible.

D-III-4 Expériences de déshydrogénation du méthylcyclohexane en microréacteur

D-III-4-a) Mode opératoire

Une fois le catalyseur déposé dans le microréacteur, celui-ci est placé sur son banc de test. Le catalyseur est alors oxydé sous air puis réduit sous hydrogène pur pendant 2h comme les échantillons étudiés en macroréacteur. Le MCH est ensuite injecté dans le microsysteme chauffé à la température de 370°C.

Les expériences ont une durée de 10h à 15h et le condensat est analysé par chromatographie gazeuse.

D-III-4-b) Utilisation du microréacteur avec chauffage et évaporateur intégrés

Au cours de premières expériences sur le banc présenté sur la Figure D.6, le microréacteur est utilisé sous sa forme la plus intégrée. Il est chauffé avec sa propre résistance chauffante sur laquelle un thermocouple est collé. Le MCH est évaporé grâce à l'évaporateur développé en amont de la zone de réaction du microsysteme. Le microréacteur est isolé dans le bloc conçu à cet effet.

Débit liquide de MCH	Résultats (analyse condensat par GC)
0.01 mL/min	Pas de conversion (100% de MCH)
0.005 mL/min	0.63 % Toluène (MCH + sous produits)

Tableau D.10. Microréacteur intégré et réaction de déshydrogénation du MCH
Influence du débit de MCH sur le rendement de la réaction

Le premiers résultats reportés dans le Tableau D.10, ne sont pas très encourageants mais ils résultent de l'accumulation de difficultés :

- l'évaporation n'est pas bien contrôlée. Il est possible que le méthylcyclohexane ne soit pas totalement vaporisé avant l'entrée dans la partie réacteur ce qui conduirait en particulier à dégrader le catalyseur
- le chauffage est réalisé ici directement avec la résistance chauffante intégrée. Même si les études ont montré que la température était globalement homogène, des points chauds ou froids isolés peuvent cependant apparaître. Cette réaction ayant lieu dans une gamme de température restreinte (350°C - 400°C), il apparaît préférable, dans un premier temps, d'utiliser une autre source de chauffage afin de vérifier que la réaction peut bien être réalisée dans le microréacteur.

Pour contourner ces difficultés à ce stade de l'étude, le microréacteur a été testé dans une configuration plus simple.

D-III-4-c) Utilisation du microréacteur non intégré et analyse CPG

Le microréacteur est maintenant inséré et chauffé par le bloc présenté en Figure D.4. La ligne en amont est étuvée afin de vaporiser le MCH avant l'entrée dans le microréacteur. De cette façon, les difficultés liées à l'homogénéité de chauffage et de vaporisation sont éliminées. Dans le paragraphe précédent, seul le plus faible débit liquide de 0.005 mL/min a permis d'observer un rendement en toluène. Aussi les mêmes conditions ont été mises en œuvre pour évaluer la nouvelle configuration. Dans ces conditions, d'après la Figure D.18, le débit gazeux en MCH est de 2 mL/min ce qui correspond à une pression de 2 bars.

Les résultats obtenus pour cette expérience sont reportés dans le Tableau D.11. La conversion en MCH est possible comme le montre la première expérience. En revanche la seconde expérience montre que le catalyseur déposé dans le microréacteur s'est très vite désactivé.

En ajoutant de l'hydrogène au cours de la réaction de déshydrogénation du MCH, le laboratoire LGPC a remarqué que leur catalyseur ne se désactivait pas. Aussi cette expérience

a été tentée dans les microréacteurs. Cette tentative d'ajout d'hydrogène dans l'expérience 1 n'a pas été satisfaisante car la condensation n'était pas optimale et l'hydrogène a généré des fuites au niveau du pilulier servant à la condensation des produits. En conséquence, durant l'expérience le débit d'hydrogène a été arrêté au bout de 4 h.

Ce résultat est une moyenne sur 10 h ce qui peut laisser penser que la conversion a pu être plus élevée à un instant donné puis que le catalyseur s'est désactivé.

Expérience	Conditions expériences	Moyenne sur 10 h	
		MCH %	Toluène %
1	H ₂ 0,2L/h + MCH pendant 4h Puis arrêt H ₂	86,8	12,4
2	MCH seul	99,74	0,15

Tableau D.11. Microréacteur non intégré et réaction de déshydrogénation du MCH (débit liquide 0.005 mL/min) – analyse par CMP

Ce dernier point sur la dégradation du catalyseur est confirmé avec la deuxième expérience, réalisée avec le même microréacteur mais après régénération du catalyseur, où le rendement en toluène est beaucoup plus faible que lors de l'expérience 1 malgré la procédure de réactivation du catalyseur entre les deux tests. Cette différence entre les deux expériences peut aussi provenir de l'hydrogène préalablement ajouté dans l'expérience 1 qui a permis de garder actif le catalyseur sur une période plus grande que pour l'expérience 2 réalisée sans ajout d'hydrogène.

D-III-4-d) Utilisation du microréacteur non intégré et analyse MS

Pour observer la désactivation du catalyseur, un spectromètre de masse de type Balzers QMG 64 a été mis en place sur le banc de test présenté sur la Figure D.6. Cet appareil a permis de suivre pendant l'expérience 2, la production d'hydrogène en continu, les autres produits étant condensés avant le spectromètre de masse. A l'instant $t=0$, l'hydrogène circulant dans le microréacteur pour réduire le catalyseur est arrêté et le méthylcyclohexane injecté. L'arrêt d'hydrogène entraîne une chute brutale du signal pour la masse correspondant à l'hydrogène. Ce signal remonte au bout de 20 min. Ce temps de réponse relativement long provient du volume important à remplir entre le microréacteur et le spectromètre de masse composé des lignes de transfert et du pilulier servant de condenseur.

Cette augmentation laisse tout de même supposer la présence d'hydrogène produit par la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane. Puis le signal diminue rapidement, laissant apparaître une désactivation rapide du catalyseur.

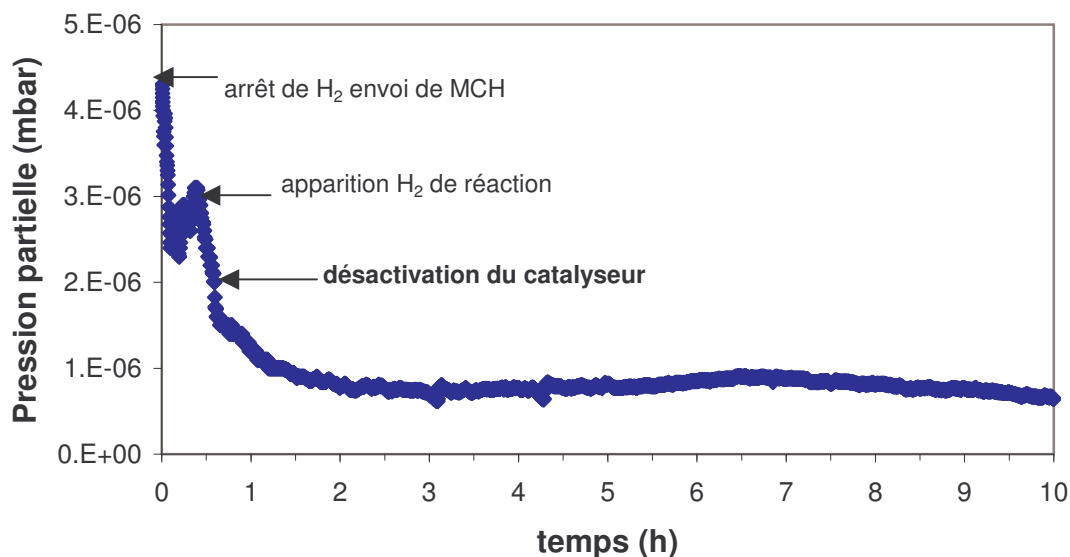


Figure D.20. Suivi avec le spectromètre de masse de la formation d'hydrogène lors de l'expérience 2

Pour compléter ces premiers résultats, des modifications ont été effectuées sur le banc de test avec en particulier :

- l'utilisation d'un autre spectromètre de masse (Omnistar GSD 301C de Pfeiffer Vacuum) qui permet d'analyser cette fois tous les produits en sortie de microréacteur et les masses représentatives de l'hydrogène masse 2, du toluène masse 91, du MCH masse 83, de l'argon masse 40
- l'utilisation du jauge de pression pour mesurer la perte de charge dans le microréacteur.
- un nouvel aménagement du système gazeux afin de pouvoir durant l'activation du catalyseur, puis lors de l'expérience, injecter de l'argon dans le système. L'argon au débit de 28 mL/h permet de réaliser une ligne de base entre les étapes de prétraitement du catalyseur et l'expérience afin de bien distinguer l'hydrogène utilisé pour l'activation du catalyseur et l'hydrogène produit par la réaction de déshydrogénation du MCH. De plus même au cours de l'expérience, le MCH dont le débit liquide est toujours fixé à 0.005 mL/min est entraîné par de l'argon.

Ces détails sont décrits dans l'Annexe 8.

Pour cette expérience un nouveau microréacteur a été utilisé.

La Figure D.21 présente les résultats obtenus pour la réaction catalytique mise en jeu avec une analyse par spectrométrie gaz en aval du microréacteur.

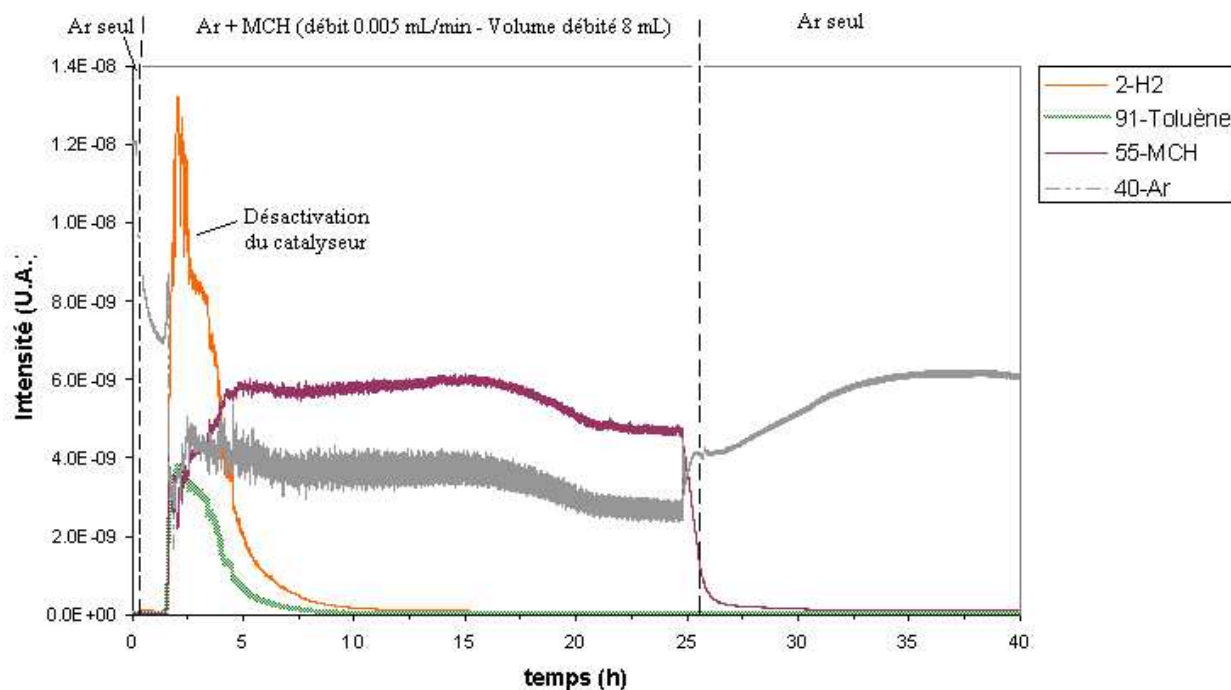


Figure D.21. Microréacteur non intégré et réaction de déshydrogénation du MCH – analyse par MS

Un agrandissement de la zone 1h-5h (Figure D.22) montre que, lorsque le système est en régime (vaporisation du MCH) après 1h d'expérience, une augmentation significative des signaux de l'hydrogène, du MCH et du toluène apparaît. Entre 1h 40 et 2h 30 d'expérience, le signal de l'hydrogène atteint son maximum, puis la concentration en hydrogène commence à diminuer. Bien logiquement, le signal du toluène suit les variations de l'hydrogène, tandis que le signal du MCH varie en sens inverse. L'argon lors de la réaction est dilué avec les produits obtenus en sortie de microréacteur, par conséquent le signal correspondant à ce gaz diminue. Au bout de 6h d'expérience, le catalyseur est totalement désactivé car les signaux correspondant au toluène et à l'hydrogène sont quasiment nuls et celui du MCH est à son maximum. Ainsi le catalyseur aura fonctionné environ pendant 4h30.

Une fois la seringue totalement vidée après 26 h d'expérience, le signal du MCH diminue jusqu'à atteindre zéro tandis que celui de l'Ar augmente puisque ce dernier n'est plus dilué.

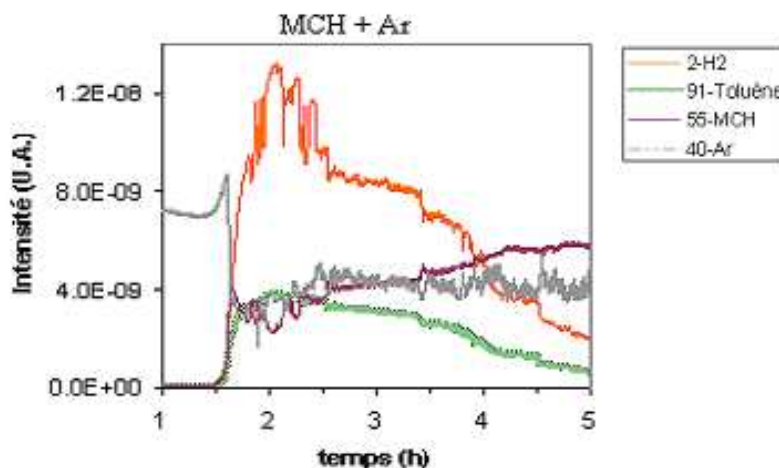


Figure D.22. Agrandissement de la zone 1h-5h

Cette expérience montre que le spectromètre de masse semble bien adapté pour suivre les réactifs et produits de la réaction de déshydrogénation du MCH ainsi que l'activité du catalyseur en temps réel. En revanche, la quantification des produits par cette technique d'analyse nécessite une étude plus avancée.

Ces premiers résultats obtenus avec le spectromètre de masse apparaissent encourageants et valident parfaitement l'utilisation de cet outil d'analyse pour le microréacteur.

D-III-5 Perspective d'application d'un microréacteur couplé à un capteur

Comme il a été mentionné dans le Chapitre A, le principal problème des microcapteurs utilisés pour la détection des gaz comme par exemple les capteurs semi-conducteurs à base de dioxyde d'étain concerne leur manque de sélectivité. Pour améliorer ce paramètre des films de platine et de silice déposés directement sur l'élément sensible de dioxyde d'étain (note SnO_2) ont été testés en tant que filtre. Mais les résultats obtenus avec ces matériaux ne sont pas totalement satisfaisants. Une autre solution peut être envisagée avec l'objectif de modifier la composition du mélange gazeux avant que celui-ci n'arrive sur le capteur. Par exemple, dans le cas d'application en sécurité domestique, il est particulièrement intéressant de disposer de capteur très sélectif au CO (capteur de toxicité avec une alarme autour de 50 ppm) et au méthane noté CH_4 (capteur explosimètre avec une alarme fixée à 10 % de la limite inférieure d'explosivité soit 4000 ppm dans l'air). Or le dioxyde d'étain est très sensible au CO et au CH_4 mais pas du tout au CO_2 . Aussi pour vérifier ce concept, un microréacteur, dans lequel sera injecté un mélange de CO et de CH_4 , peut être placé en amont du capteur. En fonction de

la température du microréacteur, le CO va se transformer en CO₂ tandis que le méthane ne va subir aucun changement. La réponse du capteur devrait donc varier en fonction de la nature des gaz. Même si la conversion du CO en CO₂ n'est pas complète, un système fonctionnant en différentiel avec deux capteurs, dont l'un est associé à un microréacteur, devrait fournir une information sélective du CO et du CH₄.

D-III-5-a) Mode opératoire

Le microréacteur est placé sur le banc de test développé pour la réaction d'oxydation du CO. De l'air est injecté dans le banc présenté sur la Figure D.3. Le capteur est chauffé à 500°C, température de fonctionnement de ce système. Le microréacteur et la cellule contenant le capteur sont donc balayés par l'air pendant une nuit à 0.1 L/h afin que le signal du capteur se stabilise.

Puis le microréacteur sous circulation gazeuse contenant le mélange CO/CH₄ est chauffé à différentes températures avec sa résistance chauffante. Le changement de température au sein du microréacteur a lieu lorsque le signal obtenu par le capteur est stabilisé.

Durant toute l'expérience, le débit gazeux sera fixé à 0.1 L/h.

D-III-5-b) Microréacteur intégré, capteur et oxydation du monoxyde de carbone

La Figure D.23 présente les variations du signal du capteur et de l'analyseur infrarouge pour le CO et le CO₂ lorsque la réaction d'oxydation du CO est mise en œuvre dans le microréacteur.

Une fois le capteur stabilisé (zone 0 à 950 min), le CO (zone entre 950 et 1100 min) est injecté à travers le microréacteur à température ambiante (noté Ta) afin d'observer la réponse du capteur et de l'analyseur. Le SnO₂ étant un semi-conducteur de type N, riche en porteurs de charge négative, sa réponse en conductance varie en fonction de cette quantité. Aussi pour un gaz réducteur tel que le CO, la conductance du capteur augmente car à la surface du SnO₂, des porteurs de charge négative se créent suivant la réaction:



L'analyseur IR placé après le capteur indique environ 300 ppm de CO et quelques ppm de CO₂. La présence de CO₂, noté sur l'analyseur IR, provient de la transformation du CO en CO₂ sur le capteur. Ce phénomène est d'autant plus sensible que le débit en sortie du microréacteur, et donc dans la cellule contenant le capteur, est faible.

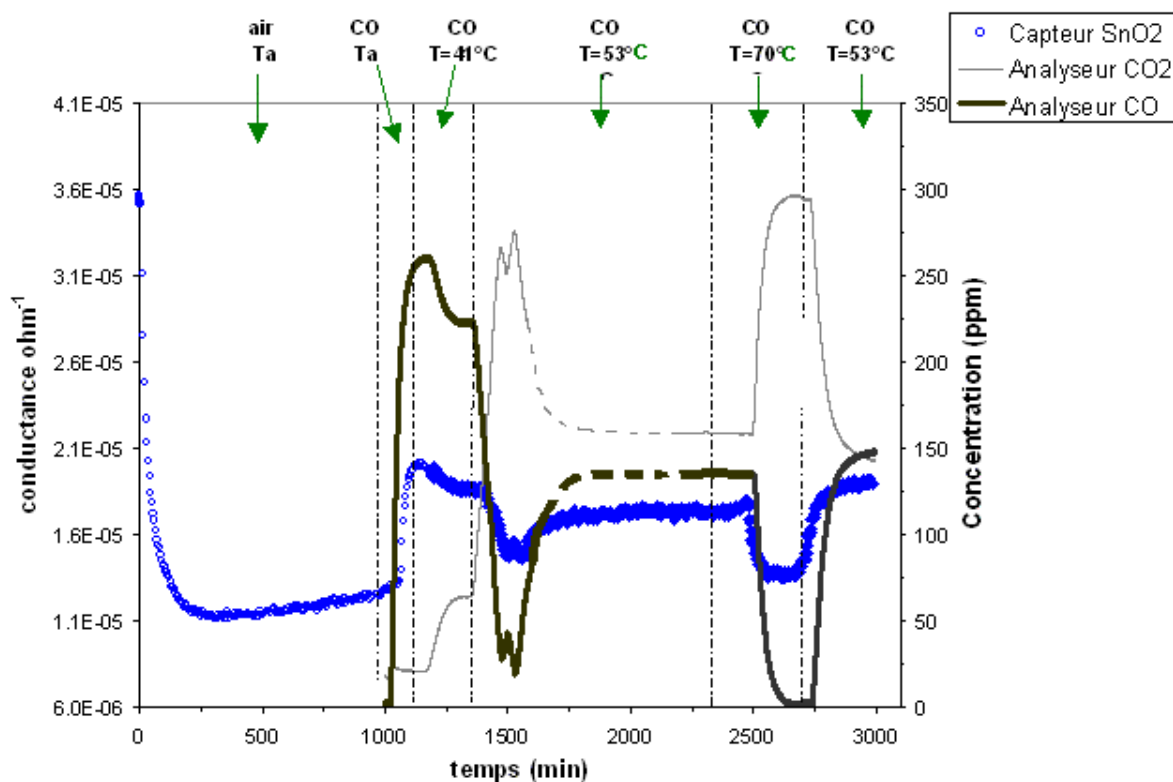


Figure D.23. Réponse du capteur et de l'analyseur IR en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du CO

Le microréacteur est ensuite chauffé avec sa résistance chauffante jusqu'à une température de 41°C (zone entre 1100 et 1350 min). A cette température, la réaction d'oxydation du CO a déjà commencé. Il est alors possible d'observer sur l'analyseur une diminution de la concentration du CO alors que celle de CO₂ augmente. Le capteur voit dans ce cas sa réponse en conductance diminuer car il ne réagit pas au CO₂.

Dans la zone à T=53°C (zone comprise entre 1350 et 2300 min), la conversion en CO₂ est d'environ 50%. Les premières variations sont dues à une montée trop brutale de la température avant une stabilisation à 53°C. Les pointillés sur les courbes donnant la réponse de l'analyseur correspondent à un arrêt momentané de l'acquisition. Le capteur et l'analyseur ont le même type de réponse, ce qui démontre par ailleurs l'aptitude du capteur pour suivre de façon assez précise la réaction d'oxydation du CO. L'expérience, à la température de 53°C, a été renouvelée (zone 2700 à 3000 min) afin de mettre en évidence la reproductibilité des résultats. Une légère dérive de la réponse du capteur est tout de même à noter provenant d'un manque de stabilité de ces mêmes capteurs.

Le microréacteur est ensuite chauffé jusqu'à 70°C (zone 2400 à 2700 min) et le capteur retrouve sa réponse sous air puisqu'à cette température, la conversion en CO₂ est de 100%.

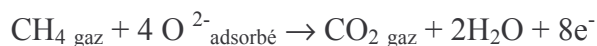
Cette expérience de faisabilité apparaît concluante et semble donc prouver qu'il est possible de suivre en continu avec un capteur chimique de type dioxyde d'étain, la réaction d'oxydation du CO dans un microréacteur.

D-III-5-c) Amélioration de la sélectivité d'un capteur gaz

Pour savoir si la sélectivité du capteur peut être améliorée en plaçant en amont un microréacteur, de nouvelles expériences ont été réalisées. Pour ces tests, les gaz CH₄, CO et air vont être introduits dans le microréacteur chauffé par sa résistance. Aux températures précédemment étudiées, seule la réaction d'oxydation du CO a lieu et le CH₄ parcourt ainsi le microréacteur sans subir de transformation.

La Figure D.24 donne les résultats obtenus pour cette expérience et reporte la réponse en concentration de l'analyseur pour les gaz CO, CO₂ et CH₄ et la réponse en conductance du capteur gaz précédemment utilisé lors de l'oxydation du CO.

Une fois le capteur stabilisé sous air pendant une nuit, les valeurs données par l'analyseur IR et le capteur sont enregistrées pendant 200 min. Puis le CH₄ concentré à 500 ppm dans l'air est injecté dans le microréacteur fonctionnant à température ambiante (zone 200 à 1500 min) afin d'observer la réponse du capteur et de l'analyseur. La conductance du capteur chimique utilisé a tendance à augmenter aussi en présence du gaz réducteur méthane puisqu'à la surface du dioxyde d'étain la réaction suivante a lieu :



L'analyseur indique alors 500 ppm pour CH₄ et 0 ppm pour CO et quelques ppm pour CO₂.

Le CO concentré à 150 ppm dans l'air est ensuite injecté (zone 1500 à 3000 min) dans le microréacteur à température ambiante et la réponse du capteur augmente à nouveau. Une fois ces étapes préliminaires réalisées, le mélange CO/CH₄ dans l'air est introduit dans le microréacteur (zone 3000 à 7600 min). La réponse du capteur augmente jusqu'à une valeur d'environ $3 \cdot 10^5 \Omega^{-1}$. Dans la mesure où les réponses du capteur SnO₂ ne sont pas linéaires, ce niveau de conductance peut très bien être considéré comme l'addition des deux réponses sous CO et CH₄. Cette réponse montre donc l'absence de sélectivité du capteur SnO₂ puisque des

variations sont observées aussi bien pour le gaz CO que pour le gaz CH₄. L'analyseur IR indique bien les concentrations de départ des réactifs.

Le microréacteur est ensuite chauffé avec sa résistance chauffante (zone 7600 à 8900 min) jusqu'à une température de 46°C. A cette température, la conversion en CO₂ est d'environ 50%. Le capteur ne semble pas réagir à cette baisse de présence de gaz réducteur contrairement à l'analyseur. Par contre si la température atteint 85°C (zone > 8900 min), la conversion en CO₂ est alors de 100%, et la conductance du capteur descend rapidement jusqu'à la valeur de $1.65 \cdot 10^5 \Omega^{-1}$, valeur de la conductance sous CH₄ à 500 ppm. Cette valeur finale est légèrement inférieure à celle obtenue en début d'expérience de $1.8 \cdot 10^5 \Omega^{-1}$ (zone 200 à 1500 min). Ceci peut être dû à une légère dérive du capteur.

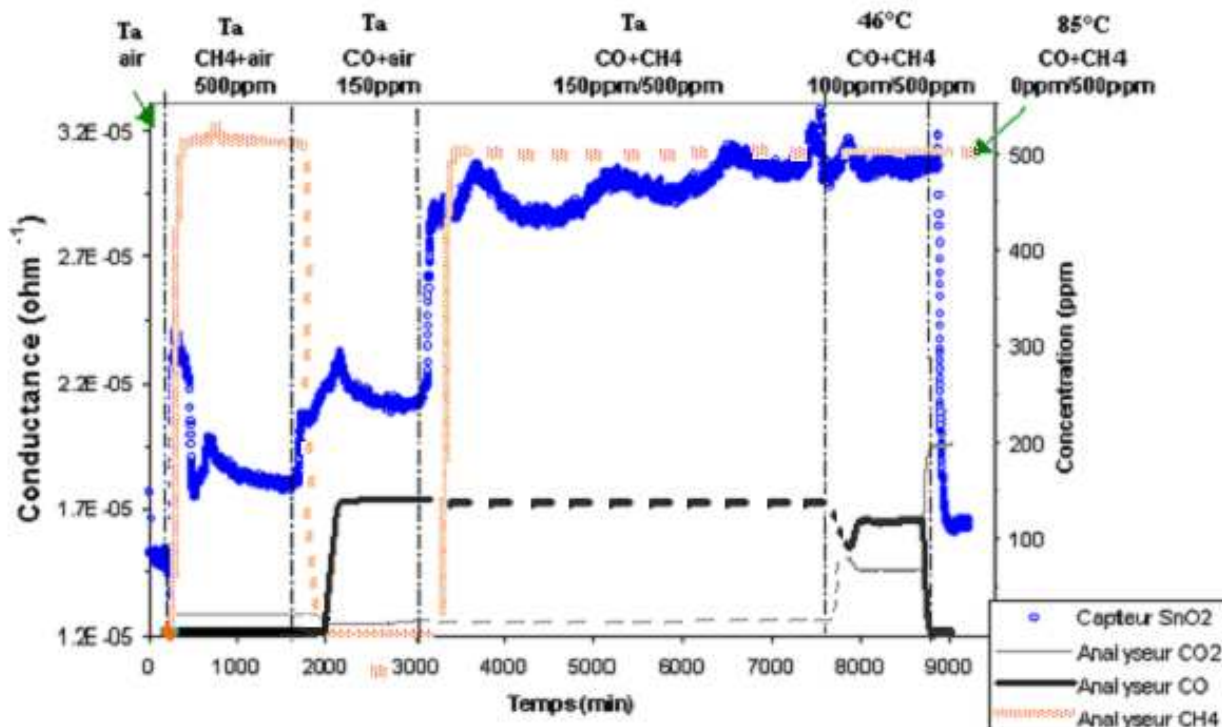


Figure D.24. Microréacteur filtre gaz CH₄/CO

Les fluctuations observées sur la réponse du capteur sont difficiles à attribuer à un phénomène. La conclusion principale de cette expérience de faisabilité est que le microréacteur peut effectivement servir de filtre aux capteurs gaz puisque des changements de réponse du capteur sont observés au cours de la réaction.

Il est évident que ces expériences ne constituent qu'un point de départ d'une étude. Il sera nécessaire à l'avenir de reprendre ces expériences sur des durées plus longues afin de

stabiliser le capteur. En effet d'après les expériences, il a été remarqué que la réponse du capteur est fluctuante, avec de légères dérives, en particulier du niveau sous air, dépendant du temps intrinsèque de stabilisation du capteur à sa température de travail de 500°C, mais aussi de la présence de molécules gazeuses certainement encore présentes dans la cellule du capteur compte tenu des très faibles débits utilisés. Cependant, la faisabilité du concept a été démontrée dans cette étude. L'utilisation du microréacteur placé en amont du microcapteur semble constituer une solution de type générique pour améliorer la sélectivité des gaz. Solution « générique » dans le sens où il sera intéressant à l'avenir de chercher à disposer d'autres catalyseurs que le platine en fonction du gaz à analyser de façon sélective. Un exemple peut être l'utilisation de catalyseurs comme le rhodium, pour la séparation des NO_x (NO et NO₂).

Ce type de solution avec un microréacteur en silicium est d'autant plus d'actualité que la tendance au niveau des capteurs gaz est d'aller vers des microcapteurs avec des membranes en silicium réalisés en microtechnologie. A l'avenir, il sera intéressant d'intégrer sur une même puce des microréacteurs et des capteurs.

De plus, dans cette tendance à la miniaturisation, l'utilisation de microréacteurs placés en amont d'un microcapteur présente aussi un fort intérêt pour la réalisation de dispositif de préconcentration. Pour cela, il conviendra de savoir déposer dans les microréacteurs des phases adsorbantes de type charbon actif ou phases présentes dans les colonnes des appareils de chromatographie, à la place des catalyseurs. Le microréacteur sera alors utilisé en cycles d'adsorption/ désorption. Plusieurs projets de ce type sont à l'étude au département au MICC et ceci devrait constituer une partie de la suite de cette étude.

CONCLUSION

Les réactions d'oxydation du CO et de déshydrogénation du MCH dans les macroréacteurs ont permis de choisir le catalyseur qui allait être introduit dans le microréacteur. Le platine pulvérisé ne semble pas adapté à la réaction de déshydrogénation du MCH, bien qu'il ait été utilisé avec succès pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexène [15]. Ce catalyseur n'est donc pas à abandonner pour toutes les réactions de déshydrogénation d'hydrocarbures. Par contre il est clair que ce type de catalyseur est moins performant qu'un catalyseur tel que Pt/Al₂O₃/Si et cela aussi bien pour la réaction d'oxydation du CO que pour la réaction

permettant d'obtenir de l'hydrogène. L'inconvénient du catalyseur classique se situe au niveau de sa difficulté de fabrication par rapport au platine pulvérisé.

Pour un souci de facilité et par conséquent de coût, le support microstructuré silicium noir avec le platine pulvérisé semble être un bon compromis pour des réactions telles que la réaction de l'oxydation du CO.

Suite à ces expériences, un microréacteur a été développé pour la réaction de déshydrogénation du MCH. Ce microréacteur a été conçu en forme de serpentin, intègre une zone d'évaporation, et ces entrées/sorties élargies par rapport au microréacteur enzymatique permettent de réaliser une connectique « haute température ». Le microréacteur, une fois fabriqué, a subi des étapes pour devenir un microréacteur catalytique hétérogène avec l'intégration de résistances chauffantes, la réalisation de sa connectique haute température et le dépôt du catalyseur Pt/Al₂O₃. Ce catalyseur est déposé en deux étapes dans le microréacteur. Dans un premier temps, l'alumine est insérée sous vide dans le microréacteur puis séchée et calcinée. Puis une fois la connectique métallique mise en place, le précurseur de platine est inséré dans le microréacteur par circulation de liquide dans cette connectique.

Dans ce microréacteur intégré, la réaction d'oxydation du CO a permis de vérifier la présence de platine dans le microréacteur.

A la suite de ces expériences, la réaction de déshydrogénation du MCH a été mise en œuvre. Cette réaction exigeante au niveau de la maîtrise de la température et de l'évaporation a donné des résultats encourageants. L'analyse par chromatographie a permis de détecter la présence de toluène et par conséquent celle d'hydrogène pour un débit de 0.005 mL/min de liquide. Cette analyse réalisée sur un condensat recueilli pendant plusieurs heures a en fait donné une idée sur la présence ou non de toluène. Aussi le suivi en continu avec le spectromètre de masse paraît plus adapté pour les microréacteurs. Il a en particulier permis d'observer la désactivation rapide de ce catalyseur.

Ces résultats positifs semblent montrer qu'il est possible de mettre en œuvre des réactions délicates dans ce microsysteme.

Dans une prochaine étude, il serait intéressant de contrôler l'efficacité du système d'évaporation placé en amont du microréacteur en faisant des prélèvements avant le microréacteur et en les analysant au GC. Une étude plus avancée serait donc de contrôler l'évaporation, de définir les paramètres de la réaction tels que le débit liquide, la température afin d'obtenir une conversion plus élevée. Le contrôle de la désactivation du catalyseur permettrait d'autre part d'obtenir une conversion plus stable. A plus long terme, il serait

souhaitable de réaliser un microréacteur plus intégré comprenant par exemple une zone d'évaporation efficace, une zone servant à condenser les produits et par exemple une zone dans laquelle un capteur gaz serait introduit afin d'analyser directement l'hydrogène.

Le microréacteur a été aussi testé en vue d'une autre application qui est l'amélioration de la sélectivité d'un capteur gaz de type SnO_2 . Les premières expériences ont permis de montrer qu'il était possible de suivre en continu la présence ou non de CO. Aussi cet outil, une fois calibré, peut servir de moyen d'analyse rapide des produits en sortie de microréacteur. Après cette vérification, le microréacteur a été utilisé en tant que filtre pour le capteur. Un mélange constitué de CH_4 et de CO dans l'air a alors été injecté dans le microréacteur chauffé. Le suivi des variations de conductance du capteur a montré que le microréacteur pouvait être utilisé pour cette application., c'est à dire de suivre des variations de concentration du méthane en présence de CO et ainsi pallier le manque de sélectivité de ce type de capteur gaz.

BIBLIOGRAPHIE

1. S.K. Ajmera, C., Delattre, M.A. Schmidt K.F. Jensen, *Microfabricated differential reactor for heterogeneous gas phase catalyst testing*. Journal of Catalysis, 2002. **209**: p. 401-412.
2. S. Srinivas, A., Dhingra, H. Im, E. Gulari, *A scalable silicon microreactor for preferential CO oxidation: performance comparison with a tubular packed-bed microreactor*. Applied Catalysis A: General 274, 2004: p. 285-293.
3. A.V. Pattekar, M., V. Kothare, *A radial microfluidic fuel processor*. Journal of Power Sources, 2005: p. Article in press.
4. S.K. Ajmera, *Microchemical systems for kinetic studies of catalytic processes*, in *Chemical Engineering*. 2002, Massachusetts Institute of Technology: Boston. p. 274.
5. X. Ouyang, R.S., Besser, *Effect of reactor heat transfer limitations on CO preferential oxidation*. Journal of Power Sources, 2005. **141**: p. 39-46.
6. P.-A. Carlsson, V., P. Zhdanov, B. Kasemo, *Bistable mean-field kinetics of CO oxidation on Pt with oxide formation*. Applied Surface Science, 2005. **239**: p. 424-431.
7. T.E. Daubert, R.P., Danner, *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals*, in *Part 2*. 1989, Taylors & Francis.
8. L. Demarconnay, *Stockage d'hydrogène à partir d'hydrocarbures pour piles à combustible : en poste fixe ou embarquées dans les véhicules électriques*, in *Université C. Bernard Lyon I*. 2002: DEA génie des Procédés.
9. P. Montméat, *Rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine*, in *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne*. 2002.
10. A. Cornu, R., Massot, *Compilation of mass spectral data - Index de spectres de masse*, ed. Heyden & Son limited. 1966.
11. R.H. Venderbosch, W., Prins, W.P.M. van Swaaij, *Platinum catalyzed oxidation of carbon monoxide as a model reaction in mass transfer measurements*. Chemical Engineering Science, 1998. **53**(19): p. 3355-3366.
12. K. K. Yeong, A., Gavriilidis, R. Zapf, V. Hessel, *Catalyst preparation and deactivation issues for nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor*. Catalysis Today, 2003. **81**: p. 641-651.

13. D.R. Rainer, M., Koranne, S.M. Vesecky, D.W. Goodman, Journal Phys. Chem., 1997. **B**(101): p. 769.
14. S.H. Oh, G.B., Fisher, J.E. Carpenter, D.W. Goodman, Journal Catal., 1986. **100**: p. 360.
15. H. Surangalikar, X., Ouyang R.S. Besser, *Experimental study of hydrocarbon hydrogenation and dehydrogenation reactions in silicon microfabricated reactors of two different geometries*. Chemical Engineering Journal, 2003. **93**: p. 217-224.

CONCLUSION

Conclusion générale

L'objectif global de ce projet sur les microsystèmes était de développer un microréacteur catalytique pour une application de génération d'hydrogène stocké et en particulier la réaction catalytique endothermique de déshydrogénation du méthylcyclohexane (MCH).

Pour cela, la collaboration entre le CEA-LETI, le LGPC et le laboratoire MICC du centre SPIN a été mise en place. Le savoir faire du CEA-LETI sur les microréacteurs est axé plus spécifiquement sur le domaine de la biologie. Aussi, une première étape a consisté à adapter ce savoir-faire à la catalyse. Une des différences entre la biologie et la catalyse étant la température de réaction, il a donc fallu :

- développer des résistances chauffantes et les intégrer au microsystème en silicium par la technique de sérigraphie présente au laboratoire MICC. Le microréacteur étant fermé avec un capot en pyrex, les températures de recuit ont été limitées à 600°C.
- développer des connexions « haute température »

La connectique basse température a été dans un premier temps utilisée car elle avait été précédemment mise au point par le CEA-LETI pour leurs applications sur les microréacteurs enzymatiques. Aussi des solutions ont été imaginées afin d'utiliser cette connectique à des températures comprises entre 350°C-400°C, températures requises pour la réaction de déshydrogénation du MCH :

- utilisation de colles : céramique, verre mais la température de recuit trop élevée, dégainait le capillaire verre qui était ainsi fragilisé
- utilisation d'un bloc refroidissant les entrée/sortie du microréacteur. Des simulations ont permis de constater que cette solution pouvait convenir. Des expériences ont montré que le gradient de température observé sur la zone de réaction, lorsque le microsystème est chauffé par sa propre résistance et est refroidi à ses extrémités par le bloc refroidissant, était trop important. Ce phénomène risque d'entraîner une diminution du rendement en hydrogène.

Aussi en parallèle une connexion « haute température » a été développée afin de remplacer la connectique basse température qui reste difficile à mettre en œuvre à des températures élevées. Cette connexion métallique a l'avantage de pouvoir être manipulée plus facilement sans risque de casse, de travailler à des températures élevées sans problème de fuite et ainsi d'étudier diverses réactions catalytiques dans le microsystème.

De part cette connexion, le microréacteur ouvre de nombreuses possibilités en terme de fonctionnement à haute température et peut permettre de mettre en œuvre des réactions catalytiques.

La deuxième différence entre les applications en biologie et l'application visée en catalyse dans les microréacteurs se situe au niveau du catalyseur. Pour transformer le microréacteur en microréacteur catalytique, deux catalyseurs ont été déposés :

- un catalyseur issu de la microélectronique : film de Pt obtenu par pulvérisation cathodique
- un catalyseur classique Pt/ γ -Al₂O₃ pour la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane.

Le premier catalyseur a l'avantage d'être directement intégrable au microsystème lors de sa fabrication en salle blanche.

Le second catalyseur nécessite plus de précautions car il faut :

- préparer la suspension colloïdale d'alumine
- prétraiter la surface de silice pour favoriser l'accrochage entre l'alumine et la surface du microréacteur
- trouver une méthode pour introduire la suspension dans le microréacteur
 - si le microréacteur est fermé, il peut être introduit par voie liquide avec capillaire ou en utilisant le vide
 - si le microréacteur est ouvert, la méthode de trempage (dip coating) de l'échantillon dans la suspension peut être utilisée.

En dépit des avantages liés à l'utilisation d'un catalyseur à formulation classique (Pt/Al₂O₃), les difficultés liées à sa préparation et à la maîtrise de son épaisseur le rendent difficile d'emploi. De nouvelles recherches sont indispensables pour le rendre utilisable dans de meilleures conditions.

Ces développements aussi bien du catalyseur que du microréacteur ont permis d'effectuer des tests catalytiques.

Les tests catalytiques en macroréacteur avec les réactions d'oxydation du monoxyde de carbone et la déshydrogénation du méthylcyclohexane ont permis de présélectionner un catalyseur qui est ensuite inséré dans le microréacteur.

Le catalyseur platine pulvérisé a été étudié sur un support silicium et un support silicium noir. La réaction d'oxydation du CO a révélé que le platine pulvérisé sur silicium noir était plus actif que le platine pulvérisé sur silicium. Aussi pour la réaction catalytique de déshydrogénation du méthylcyclohexane choisie comme réaction test, le platine sur silicium noir a été testé préférentiellement.

Cette réaction d'oxydation du CO a aussi permis de mettre en évidence que le catalyseur Pt/Al₂O₃ était encore plus performant que le platine pulvérisé sur silicium noir.

Ces résultats ont été confirmés avec la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane. Le platine pulvérisé qu'il soit déposer sur silicium ou sur silicium noir n'a donné qu'une très faible conversion contrairement au catalyseur Pt/Al₂O₃. Ce catalyseur Pt/Al₂O₃ semble donc bien adapté pour la réaction de déshydrogénation du MCH.

Par conséquent, le catalyseur classique, même si son dépôt est difficile à contrôler, a été inséré dans le microsystème.

Les tests en microréacteur avec la réaction d'oxydation du CO ont montré:

- la présence du platine imprégné dans le microréacteur
- la possibilité d'utiliser un microréacteur intégré avec ses résistances chauffantes, sa connectique « haute température » et son catalyseur.

A la suite de cette étude réalisée avec la réaction d'oxydation du CO, la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane a été testée dans les microsystèmes.

Les premiers tests ont été faits avec le microréacteur intégré mais n'ont pas donné de résultats concluants. La difficulté dans cette réaction provient d'une part de l'évaporation du méthylcyclohexane et d'autre part de la sensibilité de la réaction à la température. Puisqu'il était difficile de maîtriser l'évaporateur conçu sur le microréacteur, le méthylcyclohexane a été vaporisé en amont du microréacteur. A la suite de cela pour éviter tout problème de gradient de température sur la puce, le microréacteur a été placé dans un bloc chauffant. Cette configuration a permis de tester à nouveau le microréacteur et d'obtenir une conversion significative en toluène après analyse par chromatographie gazeuse.

L'inconvénient de l'analyse par chromatographie est de fournir une conversion moyenne sur la durée de prélèvement. Un spectromètre de masse a donc été mis en place afin de suivre en continu la production d'hydrogène et/ou de toluène. Ce suivi a permis d'observer une désactivation rapide du catalyseur. Pour essayer d'améliorer la durée de vie du catalyseur, il

faudrait ajouter de l'hydrogène en entrée du microréacteur ce qui nécessiterait une modification du banc de tests.

Le microréacteur a aussi été utilisé en tant que filtre pour améliorer la sélectivité des capteurs gaz. Le microréacteur préparé dans les mêmes conditions que pour la réaction de déshydrogénation du MCH a été placé en amont d'un capteur gaz développé par l'équipe MICC. Dans un premier temps seule la réaction d'oxydation du CO a été mise en œuvre montrant ainsi qu'il était possible d'utiliser un capteur gaz pour suivre les évolutions du CO. Par la suite, un mélange de CO et de CH₄ dans l'air a été injecté dans le microréacteur en chauffe suivi du capteur gaz. Cette expérience a permis de montrer que le microréacteur pouvait servir de filtre au capteur gaz car le capteur de cette façon peut détecter sélectivement le CH₄ en présence de CO.

Au niveau technologique, le microréacteur peut être optimisé en particulier au niveau de l'insertion de son catalyseur. Maintenant que des connexions « haute température » sont développées, il serait intéressant de réaliser les étapes de prétraitement et d'introduction du catalyseur par voie liquide et d'essayer d'optimiser ce dépôt en contrôlant, par exemple son épaisseur et son homogénéité sur les plots. Mais pour pouvoir optimiser ce catalyseur, une connaissance plus approfondie de la suspension d'alumine en particulier du vieillissement serait à compléter.

En ce qui concerne la réaction de déshydrogénation du MCH, le spectromètre de masse étant installé et contrôlé par le logiciel Labview, les paramètres de la réaction : débit liquide, ajout ou non d'hydrogène, température peuvent être étudiés plus en détail afin de trouver les conditions optimales de réaction dans ce microréacteur.

Dans un second temps un évaporateur pourra être intégré au microsystème afin d'avoir un réacteur le plus compact possible. Puis dans un futur un plus ou moins éloigné, des capteurs gaz pourront être déposés directement sur le microsystème.

Cette première thèse au sein du laboratoire SPIN/MICC, en partenariat avec le LGPC et le CEA-LETI a permis de montrer les possibilités et les difficultés de travail avec des microsystèmes. Le microréacteur dans sa configuration actuelle offre déjà de nombreuses possibilités d'étude de réactions.

ANNEXES

Annexe 1 - Charge de surface et Acoustophoromètre

- **Principe des charges de surface**

En milieu aqueux, la surface des particules d'oxydes est constituée de groupements hydroxyles M-OH dont le caractère amphotère permet, selon le pH, de libérer ou de capter des protons. Ces réactions d'échanges à la surface de l'oxyde sont à l'origine de l'établissement d'une charge électrique superficielle. Les groupements de surface polarisés M-OH₂⁺ et M-O⁻ développent de très fortes interactions avec l'eau et exercent un effet structurant sur le liquide. La couche d'eau d'hydratation, fortement structurée à la surface des particules constitue la couche de Stern où sont adsorbés spécifiquement des ions. Le plan externe d'Helmoltz OHP (Annexe 1- 1) constitue la limite de la zone structurée du solvant. Au-delà de ce plan s'étend la couche diffuse constituée d'ions du solvant distribués sous l'action combinée des interactions électrostatiques et de l'agitation thermique. C'est à proximité du plan externe d'Helmoltz OHP que s'effectue le glissement du solvant qui correspond à un cisaillement dans le fluide adjacent au solide quand le fluide et le solide sont en mouvement relatif. Le potentiel sur ce plan est assimilé au potentiel électrocinétique zêta de la particule en mouvement dans la solution sous l'action d'un champ électrique, grandeur calculable à partir de la mobilité électrophorétique.

Cette zone électriquement perturbée s'étend sur une dizaine de nm. Son épaisseur dépend fortement de la concentration et de la charge des ions de l'électrolyte. Plus la charge et la concentration sont élevées, plus la couche diffuse est comprimée. L'épaisseur de la couche de Stern est appelée longueur de Debye-Hückel (κ^{-1}). Son ordre de grandeur est égal à quelques nm. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$\kappa = [2e^2 N_A I / \epsilon kT]^{1/2}$$

I : force ionique,

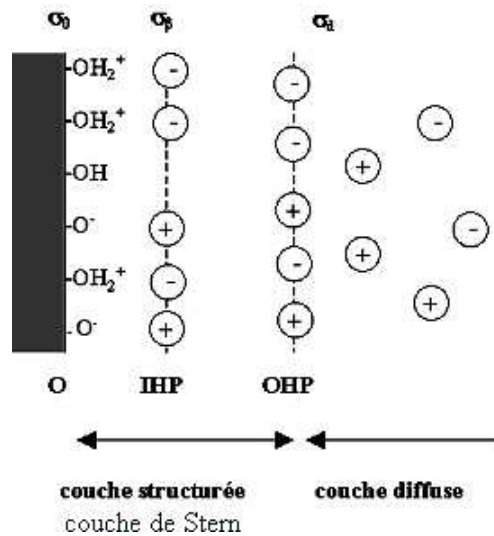
N_A : nombre d'Avogadro.

e : épaisseur couche de diffusion

T : température

K : constante de Boltzmann

ε : permittivité



Annexe 1- 1. Représentation de l'interface oxyde/solution (distribution des espèces chargées et variation du potentiel en fonction de la distance à la surface)

- **Acoustophorèse**

Dans cette étude, le potentiel zêta est mesuré à l'aide d'un acoustophoromètre (Matec ESA 8000). Sous l'effet d'un champ électrique alternatif de haute fréquence (≈ 1 MHz) appliqué entre deux électrodes plongées dans la suspension, les particules chargées, considérées comme des sphères, se déplacent en raison de leur potentiel zêta. S'il existe une différence de densité suffisante entre le solide et le liquide, le mouvement oscillatoire des particules va conduire à la création d'une onde acoustique de même fréquence que le champ électrique appliqué. L'amplitude de cette onde sonore, appelée amplitude sonore électrocinétique ou signal ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude), est fonction de la densité de charges déplacées pour chaque particule. Son unité de mesure est le mPa.m.V^{-1} . Le mouvement relatif des charges de surface par rapport à la particule s'effectue au niveau du plan de glissement de la double couche électrique et dépend de la valeur du potentiel à ce niveau. La mesure ESA est donc représentative de la valeur du potentiel zêta.

Plusieurs facteurs peuvent affecter la valeur ESA :

- 1) les propriétés physiques du solvant qui influent sur le signal ESA sont sensibles à la température qui doit donc être contrôlée.
- 2) les ions en solution génèrent un signal ESA. Il est donc nécessaire que la conductivité ionique du solvant soit inférieure à 10000 mS.cm^{-1} pour ne pas perturber la mesure.
- 3) l'homogénéité de la suspension doit être maintenue pendant la mesure afin que la concentration en solide au niveau de la sonde ESA soit constante.

Conversion de l'amplitude sonore électrocinétique en potentiel zêta

Le système Matec ESA 8000 [12] utilise la théorie de O'Brien sur les effets électro-acoustiques des particules sphériques dans des suspensions diluées, pour calculer le potentiel zêta à partir de la mesure ESA [13]. Ce calcul est valide sous ces conditions :

- le pourcentage de phase solide doit être suffisamment faible (< 10 % vol.) pour se situer dans le domaine de linéarité du signal ESA en fonction de la concentration de la suspension,
- l'épaisseur de la double couche électrique doit être faible par rapport au rayon de la particule,
- la distribution en taille des particules doit être étroite.

L'équation reliant l'amplitude ESA au potentiel zêta est égale à :

$$\zeta = \frac{\text{ESA} \eta}{\epsilon \Phi \Delta \rho C} G(\alpha)^{-1}$$

η et ϵ la viscosité et la constante diélectrique du solvant,

Φ la fraction volumique de solide,

$\Delta \rho$ la différence de densité entre les particules et le liquide,

C la vitesse du son dans la suspension,

$G(\alpha)$ terme correctif complexe, fonction de la fréquence angulaire, du rayon et de la densité des particules, de la viscosité et de la constante diélectrique du solvant.

Dans le cas de la boehmite, le Tableau Annexe 1- 2 donnent la valeur de densité et la constante diélectrique nécessaire pour le calcul du potentiel zêta :

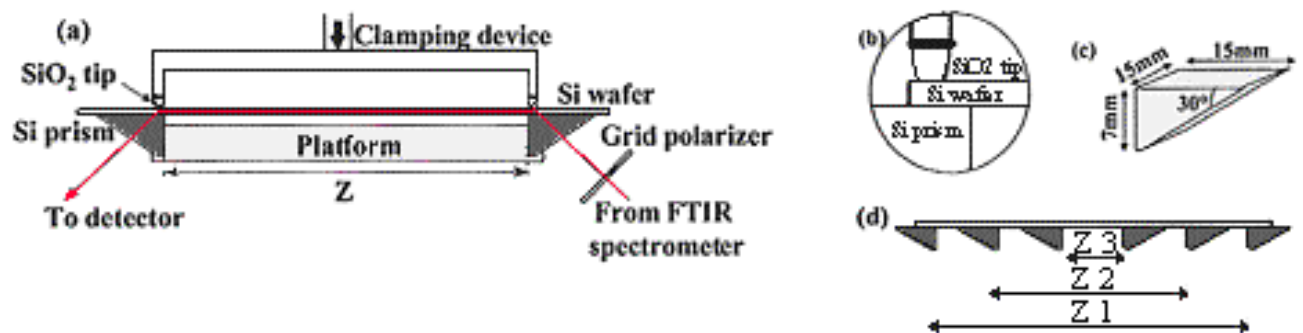
Densité de AlOOH mesurée avec pycnomètre He	2,9
Constante diélectrique AlOOH	2,2

Annexe 1- 2. Propriétés de AlOOH pour le calcul du potentiel zêta

Annexe 2 – Principe du Multiple Internal Reflection (MIR)

Cette technique va permettre de caractériser les groupements silanols sur la surface d'un wafer de silicium recouvert de silice.

Cet appareil consiste en une plate forme sur laquelle sont montés deux prismes en silicium. La distance Z de propagation entre ces deux prismes peut varier de 5mm à la longueur totale de l'échantillon. Comme montré sur l' Annexe 2- 1, l'échantillon de silicium recouvert de silice est placé horizontalement sur les prismes. Deux pinces permettent de créer un contact intime entre le wafer et les prismes. Un rayon IR provenant d'un spectromètre FTIR est dirigé dans la zone d'entrée du prisme. Le rayon IR est ensuite réfléchi un certain nombre de fois dans l'échantillon à analyser suivant la longueur de propagation. Le rayon IR sort de l'échantillon après une longueur Z par le second prisme et est conduit à un détecteur HgCdTe refroidi par de l'azote liquide.



Annexe 2- 1. Schéma de principe du MIR a) Schéma du MIR b) Contact entre prisme et échantillon de silicium avec une pince c) Dimensions du prisme d) Changements de position des prismes Z

Annexe 3 Angle de mouillabilité

Le centre SPIN est équipé d'un appareil (DIGIDROP de la société GBX) qui permet de mesurer les caractéristiques de surface d'un solide, les tensions superficielles d'un liquide et la mouillabilité d'un liquide par rapport à un solide.

L'angle de mouillabilité rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et dépend des interactions entre le liquide et le solide. Cette aptitude est caractérisée par la mesure de l'angle de contact θ que forme la goutte déposée sur le substrat (Figure Annexe 3-1). Dans le cas étudié, cette technique va permettre de vérifier quel est le prétraitement le plus approprié pour que la suspension s'étale sur la surface du substrat.



Annexe 3- 1. Angle de contact

L'étalement de la goutte et donc l'angle de contact (θ) qu'elle forme sur le substrat est lié aux énergies superficielles des phases en contact.

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv}$$

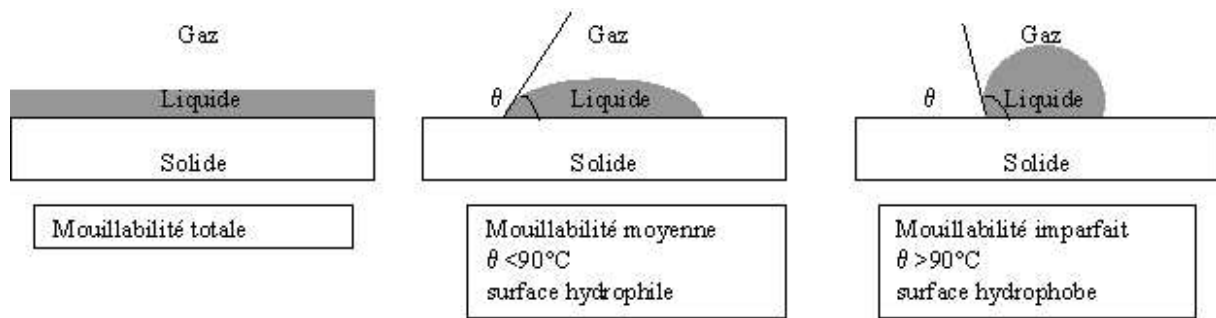
$$\cos \theta = 1 - S/\gamma$$

Où les indices renvoient aux phases en présence (s : solide, v : vapeur, l : liquide) et γ est la tension de surface entre deux phases (γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv}).

Si $S < 0$, la mouillabilité est partielle et le liquide reste sous forme de goutte

Si $S > 0$ la mouillabilité est totale.

La valeur de l'angle de contact mesuré permet de caractériser l'interaction entre le liquide et le substrat.



Annexe 3- 2. Critères de définitions des propriétés hydrophile / hydrophobe d'un matériau

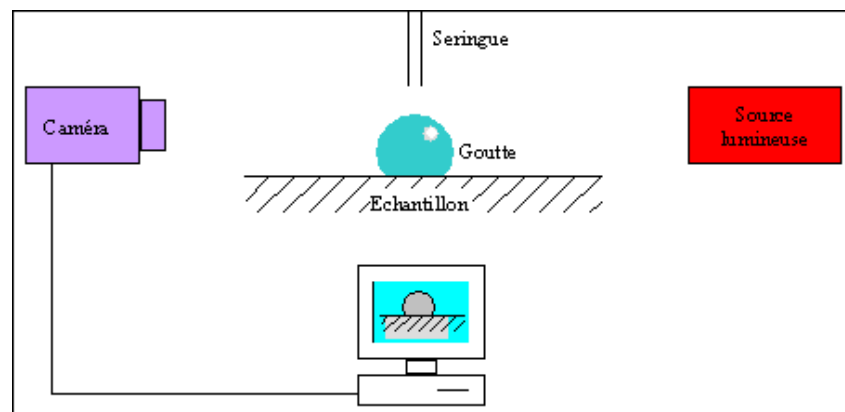
Procédure de mesure

En pratique, une goutte de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser (Annexe 3- 3).

La réalisation d'une mesure d'angle de contact se déroule en cinq étapes :

- Formation de la goutte
- Montée du substrat
- Dépose automatique de la goutte
- Temps de stabilisation
- Mesure de l'angle.

Au cours de la dépose de goutte automatique, le logiciel de l'appareil détecte puis ajuste la distance du sommet de la goutte au substrat. Il effectue par la suite une "montée – descente" du plateau afin de déposer la goutte sur le substrat de la façon la plus douce possible et sans écrasement de la goutte. La mesure de l'angle de contact peut être fait après stabilisation de la goutte ou tout au long de sa stabilisation. Cette option de mesure en continu de l'angle de contact permet de suivre l'évolution de la goutte avec le temps.



Annexe 3- 3. Schéma de principe de la mesure d'angle de contact

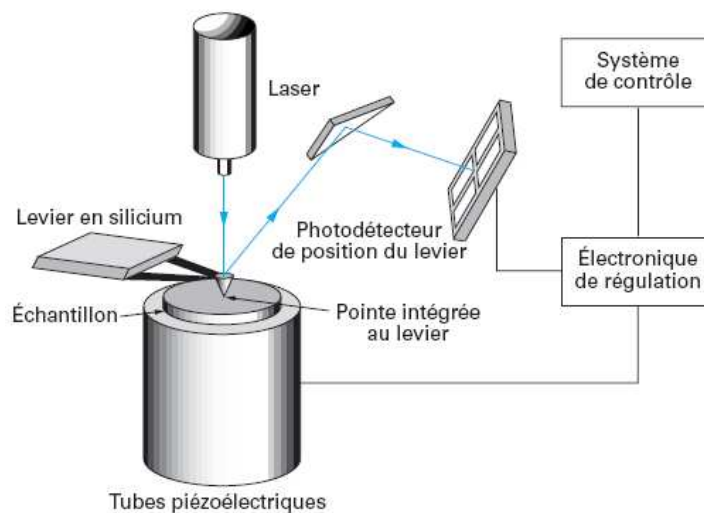
La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC via une caméra. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation. Le logiciel Windrop ++ utilise les méthodes d'interpolation par polynôme ou par arcs de cercles pour déterminer l'angle de contact.

Annexe 4- Atomic Force Microscopy (AFM)

Cet appareil dans cette étude est utilisé en mode contact

La tête de mesure (Annexe 4- 1) contient le microlevier extrêmement souple portant une pointe ultra-fine et un système de détection optique permettant de mesurer les déflexions verticales du microlevier. La pointe supportée par le microlevier est placée en contact avec la surface de l'échantillon. La force d'interaction entre la pointe et la surface est évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier, d . La force, F , est donnée par la loi de Hooke :

$$F = k_c d \text{ avec } k_c \text{ est la raideur du microlevier. [25]}$$

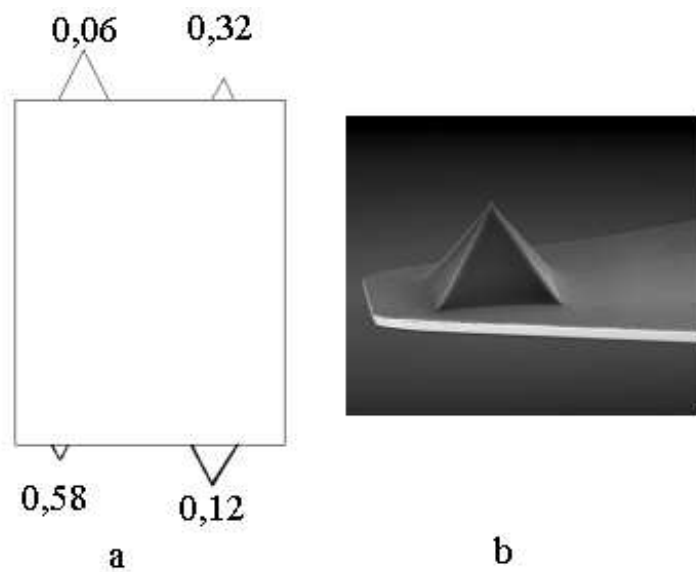


Annexe 4- 1. Schéma de fonctionnement AFM - Principe général

La déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi sur la diode et donc une variation de la différence de tension du tube piézoélectrique directement proportionnel aux variations de hauteur de la surface. Au cours du balayage horizontal de l'échantillon, le signal sur la photodiode est mesuré et est comparé à un signal de référence. Une boucle de rétroaction ajuste en continu la position verticale de l'échantillon afin de maintenir la force de déflexion du levier et donc la force d'interaction pointe-surface constante. Les déplacements latéraux et verticaux sont enregistrés et traités par le logiciel de l'ordinateur afin de générer une image tridimensionnelle de la topographie de la surface.

Ce mode de fonctionnement s'apparente au fonctionnement d'un profilomètre à stylet utilisé pour quantifier la rugosité à plus forte échelle. La microscopie de contact est en fait un profilomètre à haute résolution, obtenue en réduisant la force de contact en deçà de 10^{-9} N soit 5 ordres de grandeur inférieure à la force de contact d'un profilomètre commercial [26].

La pointe ici utilisée à une constante de raideur de 0,32. C'est une pointe mince et courte 100 μm en Si_3N_4 (Annexe 4- 2).



Annexe 4- 2. Pointe en Si_3N_4 pour AFM

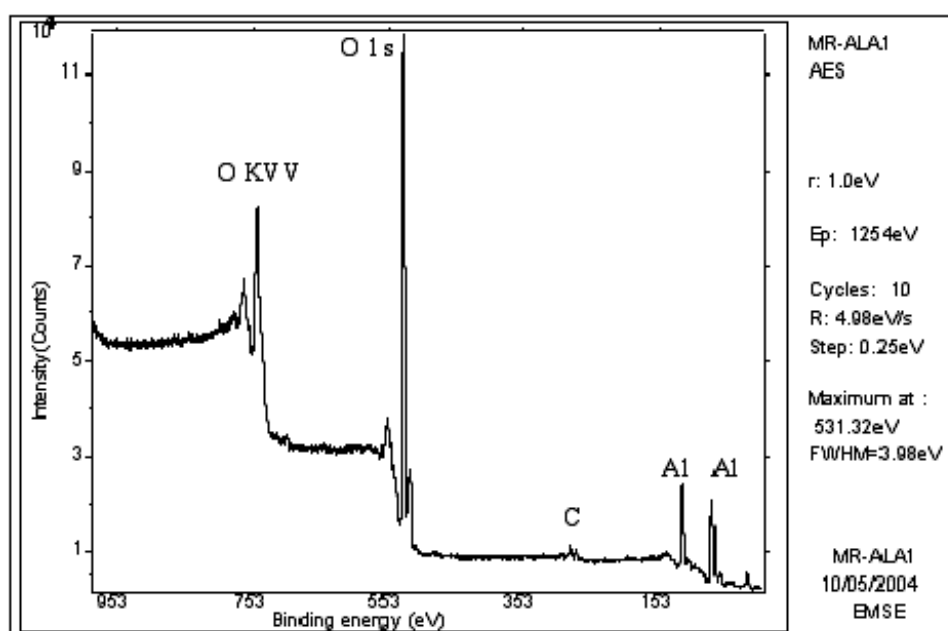
Annexe 5 - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ESCA

L'ESCA est une technique d'analyse de surfaces [26] (profondeur quelques couches atomiques) applicable à tous les solides sous toutes les formes. Dans le cas de l'étude, des poudres et des objets massiques : dépôts sur substrat pourront donc être analysés.

Le principe de la méthode est le suivant : un rayonnement électromagnétique sur un atome provoque son ionisation et des photoélectrons sont éjectés. Ces photoélectrons proviennent de tous les niveaux de l'atome, et donc en particulier des couches périphériques sensibles aux liaisons chimiques. La spectroscopie de ces photoélectrons permet de caractériser les atomes, de mesurer ses niveaux d'énergie et d'étudier les déplacements énergétiques dus aux liaisons chimiques. Ils ont une énergie faible et sont donc fortement absorbés par la matière. Ceux qui arrivent à quitter la matière viennent au maximum d'une couche de 10Å de profondeur. Les photoélectrons sont analysés par un spectromètre à analyseur magnétique. Cette technique nécessite un très bon vide afin d'éviter les collisions entre les photoélectrons et les particules extérieures[27].

L'ESCA permet la mesure des niveaux l'énergie avec une grande précision, l'analyse chimique de tous les éléments (à partir du Li) et l'analyse chimique superficielle (corrosion superficielle, catalyse hétérogène ou réactions superficielles)[28].

L'ESCA est donc basé sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie $h\nu$ connue et de l'ordre du keV. Le spectre en énergie des photoélectrons comporte des raies dont l'interprétation permet une analyse chimique de l'échantillon, exemple Annexe 5- 1, spectre ESCA de l'alumine.



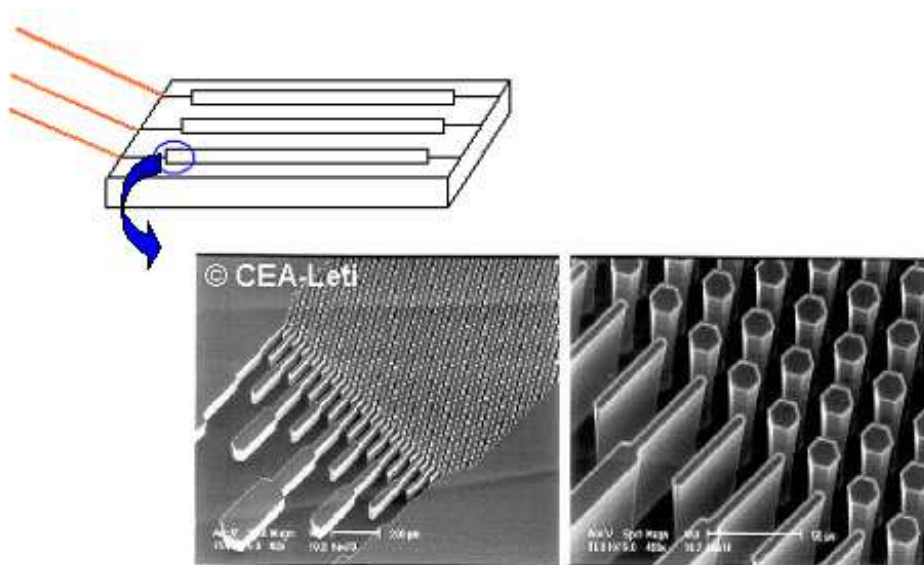
Annexe 5- 1. Spectre ESCA de Al_2O_3

Annexe 6 - Simulation de différentes géométries de résistances chauffantes sur un microréacteur en silicium du CEA-LETI (microréacteur enzymatique) et sur un microréacteur en verre

I.	MODELISATION-EQUATIONS.....	225
a.	Equations aux dérivées partielles	225
i.	Bilan d'énergie pour le silicium.....	225
ii.	Bilan d'énergie pour le méthylcyclohexane noté MCH.....	227
iii.	Bilan de matière pour le MCH.....	228
b.	Conditions limites.....	229
c.	Données numériques	230
i.	Gaz MCH	230
ii.	Substrat en silicium.....	233
iii.	Résumé des constantes entrées dans FEMLAB.....	235
II.	RESULTATS	237
a.	Géométries de résistances testées.....	237
b.	Résistance en créneaux	238
c.	Résistance en ligne déposée sur le canal.....	241
d.	Résistance en ligne déposée à côté du canal.....	242
e.	Résistance en bande placée en entrée du microréacteur	243
f.	Comparaison des résistances.....	243
III.	CONCLUSION	244

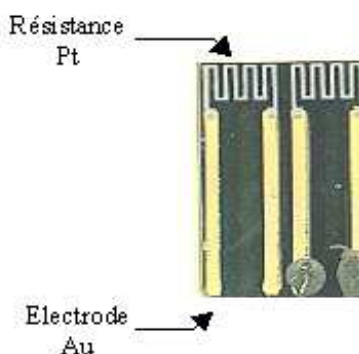
PRESENTATION

Le microréacteur modélisé est le microréacteur enzymatique conçu par le CEA-LETI (Annexe 6-1). Il est utilisé dans cette étude en tant que microréacteur catalytique. Il comporte généralement 2 ou 4 canaux gravés dans du silicium sur une hauteur de 200 μm . Ces canaux sont microstructurés avec des plots de 10 μm de diamètre et espacés de 10 μm .



Annexe 6- 1. Microréacteur enzymatique CEA-LETI

La réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane (noté MCH) est mise en oeuvre dans ce réacteur. Cette réaction fortement endothermique a lieu entre 350°C et 400°C. Pour apporter la température nécessaire à l'activation de la réaction, des résistances chauffantes sont déposées par sérigraphie directement sur le silicium. Ces résistances sont en platine (Annexe 6- 2).



Annexe 6- 2. Exemple d'une résistance chauffante, ici développée pour les capteurs gaz

Le but de la modélisation est de déterminer

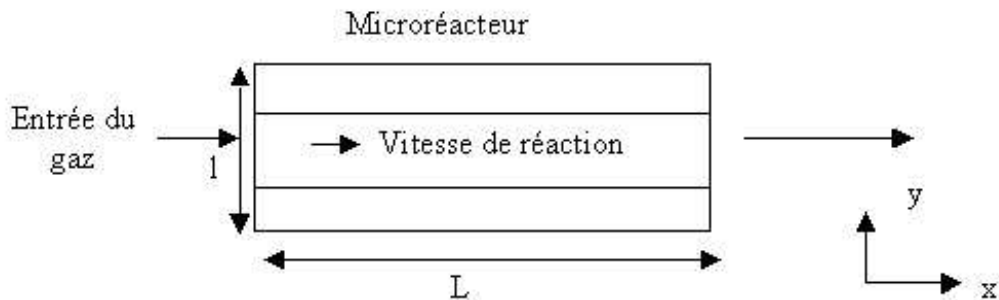
- Si une forme de résistance apparaît plus adaptée qu'une autre afin d'avoir une température homogène sur le substrat silicium et donc d'obtenir la plus grande conversion possible.
- L'influence de la nature du matériau du microréacteur : verre, silicium et lequel est le plus adapté pour la réaction de déshydrogénation du MCH.

Choix pour la modélisation

Cette étude va être menée en 2D (Annexe 6- 3). Dans ce cas, pour une abscisse et une ordonnée fixées, la concentration et la température sont constantes. Cette hypothèse paraît logique puisque l'écoulement du gaz se fait suivant l'axe x et que le réacteur étant plat, les transferts suivant l'épaisseur sont très rapides.

Les plots sont négligés car ils sont pris en compte dans la définition de la vitesse de réaction.

Enfin le nombre de Reynolds Re est égal à 0.03 pour une vitesse de 0.083m/s, l'écoulement est donc laminaire.



Annexe 6- 3. Microréacteur modélisé

Nous tiendrons compte

- des transferts radiatifs
- de la convection libre (air extérieur)
- des échanges entre les deux phases.(gaz et silicium)

I. Modélisation-Equations

a. Equations aux dérivées partielles

Pour prendre en compte l'épaisseur du système, toutes les équations seront normées par rapport à un volume.

i. Bilan d'énergie pour le silicium

L'équation doit tenir compte

- de l'apport d'énergie provenant des résistances (grâce au terme Q),
- du transfert de chaleur entre le gaz et le microréacteur en silicium
- de la conduction thermique dans le silicium.
- de la convection libre entre le silicium et l'extérieur
- du transfert par radiation entre le silicium et l'extérieur

$$\rho_{Si} C_v \frac{\partial T_{Si}}{\partial t} = \lambda_{Si} \Delta T_{Si} + Q(x, y) - h_{Si} * (T_{Si} - T_{gaz}) + h_{convection/V} (T_{ext} - T_{Si}) + C_{radiation/V} (T_{ext}^4 - T_{Si}^4)$$

Le régime est supposé stationnaire et les simulations sont en 2D suivant les axes x,y :

$$0 = \lambda_{Si} \left(\frac{\partial^2 T_{Si}(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{Si}(x, y)}{\partial y^2} \right) + Q(x, y) - h_{Si} * (T_{Si} - T_{gaz}) + h_{convection/V} (T_{ext} - T_{Si}) + C_{radiation/V} (T_{ext}^4 - T_{Si}^4)$$

$$T_{ext} = 298K$$

- Conduction

$$h_{Si} = \frac{h * S}{V_{Si}}$$

V_{Si} volume de silicium

S surface de contact

- Terme source

Q(x, y) en rapport avec la résistance. Ce terme sera une fonction Matlab qui vaudra q₀ s'il y a une résistance au point en question et 0 sinon.

Il sera noté sous FEMLAB Q=source2(x,y,q₀)

Avec q₀ défini par $q_0 = \frac{P}{(L * l_{système} * épaisseur) * (L * l_{canal})}$ et P étant la puissance fournie par le générateur électrique

- Convection libre

$$h_{convection/V} = \frac{2 * h_{convection}}{épaisseur_{Si}}$$

2 côtés de silicium et épaisseur = 800μm

$$h_{convection/V} = 56750 \text{ W/m}^3$$

- Radiation

$$C_{radiation/V} = \frac{2 * C_{radiation}}{épaisseur_{Si}}$$

2 côtés de Silicium et épaisseur = 800μm

$$C_{\text{radiation}/V} = 4.2 \cdot 10^{11} \text{ W/m}^3$$

ii. Bilan d'énergie pour le méthylcyclohexane noté MCH

L'équation tient compte

- de la réaction chimique,
- de la conduction thermique dans le gaz
- du transfert de chaleur entre le gaz et le solide Si qui sera pris en compte à la fois dans l'équation concernant le gaz et dans celle du solide.

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T_{\text{gaz}}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T_{\text{gaz}} \right) = \vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T_{\text{gaz}}) - W \cdot \Delta H - \frac{h \cdot S}{V_{\text{gaz}}} (T_{\text{gaz}} - T_{\text{Si}})$$

avec S surface de contact entre le silicium et le gaz

V_{gaz} le volume de gaz dans une « cellule unité » comprenant un plot et son environnement immédiat voir Annexe 6- 7. Cellule unitaire utilisée pour les calculs : V_{Si} , V_{MCH} et S

Le régime est supposé stationnaire et les simulations sont en 2D suivant les axes x,y :

$$\rho C_p v \frac{\partial T_{\text{gaz}}(x, y)}{\partial x} = \lambda_{\text{gaz}} \left(\frac{\partial^2 T_{\text{gaz}}(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{\text{gaz}}(x, y)}{\partial y^2} \right) - W \cdot \Delta H - h_g (T_{\text{gaz}} - T_{\text{Si}})$$

- Conduction

$$h_g = \frac{h \cdot S}{V_g} \quad V_{\text{Si}} \text{ volume de silicium}$$

S surface de contact

- Vitesse de la réaction en mol/s/m³ de réacteur

La vitesse intrinsèque de la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane est donnée par la formule obtenue expérimentalement par le LGPC :

$$r_{\text{mass}} = 7.10837 \exp(-70000/RT)$$

avec r en mol de MCH par seconde et par gramme de catalyseur (catalyseur = Pt+alumine chargée à environ 0.5% en Pt), et T en K.

Cette vitesse est équivalente à : $r_{\text{VolCata}} = 7.10837 \cdot 10^6 \exp(-70000/RT) \text{ mol/s/m}^3 \text{ de catalyseur}$ (en considérant une densité du catalyseur de 1000 kg/m³)

Hypothèse : les canaux des microréacteurs sont recouverts d'une couche de 1 μm de catalyseur Pt/Al₂O₃ chargé à 0.5%.

La surface du canal du microréacteur contenant des plots est de 270 mm^2 . Pour une couche de catalyseur de 1 μm , le volume de catalyseur est donc de:

$$V_{\text{catalyseur}} = 270 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$$

$$\text{Or } V_{\text{réacteur}} = 1.1 \text{ mm}^3$$

Donc le « taux d'occupation du solide dans le réacteur » est $\epsilon = V_{\text{cata}}/V_{\text{réacteur}} = 0.25$

Ainsi la vitesse peut s'exprimer :

$$W = R_{\text{VolRéac}} = \epsilon \cdot r_{\text{VolCata}} = 3\,909\,603 \exp(-70000/RT) \text{ en mol/s/m}^3 \text{ de réacteur}$$

D'où

$$W = 3.9 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{8424}{T}\right)$$

iii. Bilan de matière pour le MCH

Il faut tout d'abord choisir sur quel constituant, ce bilan va être fait.

Vu que les vitesses sont toutes reliées par la relation suivante : $V_{\text{disparition}}(\text{MCH}) = -\frac{1}{3} V_{\text{formation}}(\text{H}_2)$

Il semble donc plus intéressant de choisir le constituant sur lequel le plus de données a été récolté.

Le bilan matière sera donc fait pour le MCH qui s'écrit de façon générale:

$$\frac{\partial C_{\text{MCH}}}{\partial t} = -W_{\text{MCH}} - \vec{\nabla} \cdot (C_{\text{MCH}} \cdot \vec{V} - D_{\text{MCH}} \cdot \vec{\nabla} C_{\text{MCH}})$$

L'écoulement est laminaire, donc V , la vitesse est supposée n'avoir qu'une composante selon x , qui dépend du débit :

$$\vec{V} = v \cdot \vec{u}_x \quad \text{avec } v = \frac{\text{Debit}}{S}$$

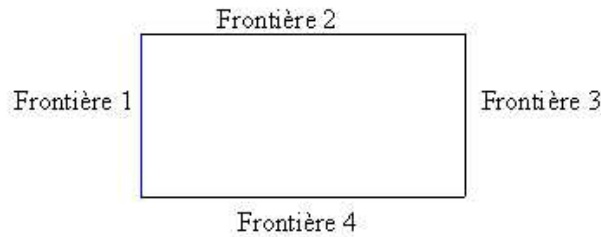
De plus, la simulation est faite en 2D suivant les axes x et y et le régime est supposé stationnaire.

L'équation caractérisant le bilan matière pour le MCH devient alors :

$$0 = -W_{\text{MCH}} - v \frac{\partial C_{\text{MCH}}(x, y)}{\partial x} + \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{MCH}} \frac{\partial C_{\text{MCH}}(x, y)}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{\text{MCH}} \frac{\partial C_{\text{MCH}}(x, y)}{\partial y} \right) \right)$$

b. Conditions limites

Le schéma sur l'Annexe 6- 4 présente les bordures du microréacteur et leur numérotation pour définir leurs conditions limites



Annexe 6- 4. Schéma des bordures pour le silicium

- Frontière 1 : en $x=0$: C_{MCH} fixée, T_{MCH} fixée et $\frac{\partial T_{Si}}{\partial x} = 0$
- Frontière 3 : en $x=L$:

La concentration en gaz ne varie plus suivant x donc : $\frac{\partial C_{MCH}}{\partial x} = 0$

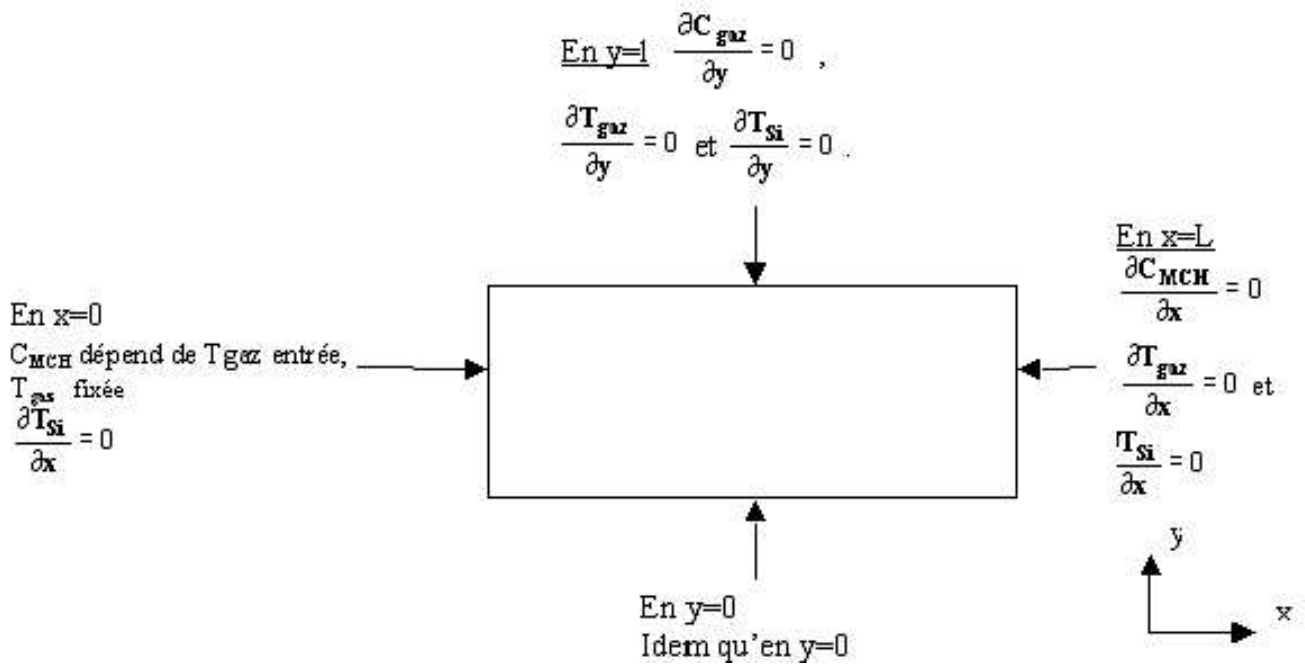
de même les températures ne subissent plus de variations : $\frac{\partial T_{gaz}}{\partial x} = 0$ et $\frac{\partial T_{Si}}{\partial x} = 0$.

- Frontières 4 et 2 : en $y=0$ et $y=l$:

Le système est isolé donc pas de transfert de chaleur, ni de matière

$$\frac{\partial C_{gaz}}{\partial y} = 0, \frac{\partial T_{Si}}{\partial y} = 0 \text{ et } \frac{\partial T_{gaz}}{\partial y} = 0$$

L'Annexe 6- 5 résume les conditions limites sur les bordures du microréacteur.



Annexe 6- 5. Conditions limites

c. Données numériques

i. Gaz MCH

Données variables

Le MCH s'évapore à une température supérieure à 100°C

- ♦ Température d'entrée gaz est variable et par conséquent la concentration de départ aussi

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (\text{Annexe 6- 6}) :$$

T_0 gaz °C	C_0 mol/m ³
150	28
400	18

Annexe 6- 6. Température et concentration du MCH

- ♦ Débit liquide de MCH est aussi variable

Calcul de la vitesse pour un débit liquide de 0,005mL/min qui correspond à 150°C à 1mL/min de gaz et à 370°C à 2mL/min de gaz

$$D'où \quad d_{\text{MCH}_g} = 1\text{mL} / \text{min}$$

$$v_{\text{itt}} = \frac{d}{\text{Section}}$$

$$v_{itt} = \frac{10^{-6}}{60 * 200 * 10^{-6} * 10^{-3}}$$

$$v_{itt} = 0.0083 m / s$$

Données fixes

♦ Coefficient de Diffusion (estimation) $D = 10^{-5} m^2/s$

♦ Calcul de la viscosité du gaz MCH à 673K (estimation)

D'après les données pour CO₂ (p25 [1]) $\mu_{673K} = 2.2 * \mu_{273K} = 2.2 * \mu_{CO_2} \sqrt{\frac{M_{MCH}}{M_{CO_2}}}$

Avec $M_{MCH} = 98 g / mol$

$$M_{CO_2} = 44 g / mol$$

$$\mu_{673K_{MCH}} = 4.9 * 10^{-5} Pa.s$$

♦ Calcul de la masse volumique du gaz MCH à 673K

$$\rho_{MCH} = \frac{M_{MCH} P}{RT_{673K}}$$

$$\rho_{MCH} = 1.7 kg / m^3$$

♦ Calcul de la conductivité thermique du MCH à 673K [2]

$$\lambda = \frac{AT^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}} \text{ avec } A = 7.19 * 10^{-5}$$

$$B = 1.1274$$

$$C = 6.67 * 10^2$$

$$D = 0$$

$$\lambda_{MCH} = 5.1718 * 10^{-2} W / m / K$$

♦ Calcul de la capacité thermique du MCH [2]

$$C_p = A + B \left[\frac{\frac{C}{T}}{\sinh\left(\frac{C}{T}\right)} \right]^2 + D \left[\frac{\frac{E}{T}}{\cosh\left(\frac{E}{T}\right)} \right]^2 \quad \text{avec} \quad A=9.2270*10^4$$

$$B=4.1150*10^5$$

$$C=1.6504*10^3$$

$$D=2.9006*10^5$$

$$E=7.7948*10^2$$

$$C_{p_{MCH}} = 2843 J / kg / K$$

♦ Calcul du coefficient de transfert thermique gaz/solide

Pour déterminer le coefficient de transfert, les formules sont insérées dans le logiciel FEMLAB et le logiciel calcule les valeurs à partir des données. Ainsi les valeurs des différents nombres et des coefficients de transfert pour le silicium et le MCH sont données à titre indicatif.

- Nombre de Reynolds

$$Re = \frac{\rho_{MCH} * vitesse_{MCH} * diametre_{plot}}{\mu_{MCH}}$$

pour une vitesse de 0.083m/s $Re = 0.03$

- Nombre de Prandtl

$$Pr = \frac{\mu_{MCH} * Cp_{MCH}}{\lambda_{MCH}}$$

$$Pr = 2.69$$

-Nombre de Nusselt

$$Nu = 0.75 * (Re * Pr)^{1/3}$$

pour une vitesse de 0.083m/s $Nu = 0.324$

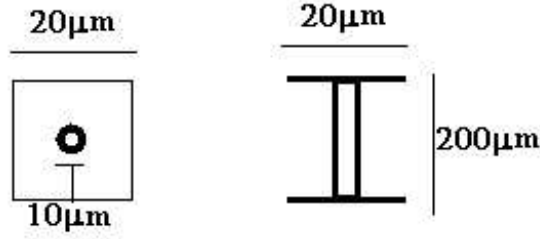
d'où

$$h = \frac{Nu * \lambda_{MCH}}{\Phi_{plot}}$$

$$h=1677 W.m^{-2}/K$$

♦ Calcul du coefficient de transfert de MCH (côté gaz)

Le microréacteur peut être divisé en un grand nombre de cellule élémentaire, chacune constituée d'un plot et de son environnement (Annexe 6- 7).



Annexe 6- 7. Cellule unitaire utilisée pour les calculs : V_{si} , V_{MCH} et S

$$V_{MCH} = V_{cellule} - V_{plot}$$

$$V_{MCH} = (20 * 10^{-6})^2 * 200 * 10^{-6} - 200 * 10^{-6} * \pi * (5 * 10^{-6})^2$$

$$\Rightarrow V_{MCH} = 6.4 * 10^{-14} \text{ m}^3$$

$$\boxed{h_{MCH} = \frac{h * S}{V_{MCH}}} \text{ avec } S = 6.9 * 10^{-9} \text{ m}^2$$

$$h_{MCH} = 1.81 * 10^8 \text{ W} / \text{m}^3$$

ii. Substrat en silicium

♦ Calcul du coefficient de transfert de Si

$$V_{Si} = V_{plaques} + V_{plot}$$

$$V_{Si} = 200 * 10^{-6} * \pi * (5 * 10^{-6})^2 + (500 + 300) * 10^{-6} * (20 * 10^{-6})^2$$

$$\Rightarrow V_{Si} = 3.35 * 10^{-13} \text{ m}^3$$

$$S = S_{plot} + S_{plaques}$$

$$S = 2 * \pi * 5 * 10^{-6} * 200 * 10^{-6} + 2 * ((20 * 10^{-6})^2 - \pi * (5 * 10^{-6})^2)$$

$$\Rightarrow S = 6.9 * 10^{-9} \text{ m}^2$$

$$h_{Si} = \frac{h * S}{V_{si}}$$

$$h_{Si} = 3.46 * 10^7 \text{ W} / \text{m}^3$$

♦ Convection libre (silicium/air extérieur)

Nombre de Rayleigh

$$R_a = \frac{g\beta(T_{Si} - T_{\infty})L'^3}{\nu\alpha} \text{ p542 [3] avec } g : \text{gravité}$$

$$L' : \text{longueur caractéristique} = \frac{\text{surface}}{\text{périmètre}}$$

β : coefficient de dilatation volumique

α : coefficient de diffusivité thermique m^2/s

ν : viscosité cinématique m^2/s

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \text{ et } PV = nRT$$

$$\text{d'où } \beta = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T_f} \text{ avec } T_f = \frac{T_{Si} + T_{\infty}}{2} \text{ température du film (zone air-silicium)}$$

$$T_{Si} = 673K$$

$$T_{\infty} = 298K \text{ donc } T_f = 485,5K$$

$$\beta = 2.05 * 10^{-3}$$

$$g = 9.81$$

$$L' = 0.3 * 10^{-2} \text{ m}$$

$$\nu_{air} = 3.9 * 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s} (500K)$$

$$\alpha_{air} = \frac{\lambda_{air}}{\rho_{air} * C_{pair}} \text{ avec } \lambda_{air} = 40.7 * 10^{-3} \text{ W} / \text{m}^2 / \text{K} (500K)$$

$$\rho_{air} = 0.6964 \text{ kg} / \text{m}^3$$

$$C_{pair} = 1030 \text{ J} / \text{kg.K}$$

$$\alpha_{air} = 5.67 * 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s} \text{ à } 500K$$

$$R_a = 97$$

Nombre de Nusselt

$Nu = 0.54 * Ra^{1/4}$ pour $10^4 < Ra < 10^7$ (p548 [3]) même si le Ra calculé est très inférieur, cette formule reste une bonne approximation.

$$Nu = 1.7$$

$$Nu = \frac{h_{convection} * L'}{\lambda_{air}} \Rightarrow h_{convection} = \frac{Nu * \lambda_{air}}{L'} \Rightarrow h_{convection} = 22.7 W / m^2 / K$$

♦ Radiation

$$C_{radiation} = \epsilon \sigma (T_s^4 - T_\infty^4) \text{ avec } \epsilon=0.6.$$

Le microréacteur est d'un côté recouvert de la résistance de platine protégée par du diélectrique et de l'autre composé de silicium. Nous avons donc pris une émissivité qui est la moyenne de celle du silicium à 400°C ($\epsilon=0.3$) et d'un oxyde ($\epsilon=0.9$)

$$\sigma = 5.670 * 10^{-8} W / m^2 . K^4$$

$$T_s = T_{si}$$

$$T_\infty = T_{ext}$$

d'où $C_{radiation} = 1.7 * 10^8 W / m^2$

iii. Résumé des constantes entrées dans FEMLAB

Les différentes constantes calculées sont insérées dans le programme Femlab:

Variable	Puissance	P	
	Température gaz entrée	T ₀	
	Concentration MCH entrée	c ₀	
	Vitesse gaz	Vitt	
Matériau Si	Masse volumique Si	rhoSi	2330 kg/m ³
	Capacité thermique du Si	cpSi	760 J/kg/K
	Conductivité thermique Si	kSi	131 W/m/K
	Emissivité Si	emiss	0.3
Matériau verre	Masse volumique verre		2203 kg/m ³
	Capacité thermique du verre		703 J/kg/K
	Conductivité thermique verre		1.38 W/m/K
	Emissivité verre		0.9
Microréacteur	Longueur du système	L	0.026 m
	Largeur du système	l	0.004 m
	Epaisseur silicium	ep	0.0008m (300+500)
	Largeur canal	lcap	0.001m

	Diamètre des plots	dplot	10^{-5} m
	Profondeur canal		0.0002 m
	ΔH réaction	DH	204000 J/mol
	Surface d'une cellule	Sg	$6.92 \cdot 10^{-9}$ m ²
	Coefficient de convection libre	H_conv_ libre	22.7
	σ	sigma	$5.670 \cdot 10^8$ W/m ² .K ⁴
	Volume Si dans une cellule	VS _i	$3.35 \cdot 10^{-13}$ m ³
MCH	Masse volumique MCH à 673K ρ_{MCH}	rhog	1.79 kg/m ³
	Viscosité MCH à 673K μ_{MCH}	mug	$1.45 \cdot 10^{-5}$ Pa.s
	Capacité thermique du MCH à 673K $C_{p\text{MCH}}$	cpg	2843 J/kg/K
	Conductivité thermique MCH à 673K λ_{MCH}	kg	$0.0517 \cdot 10^{-2}$ W/m/K
	Coefficient de diffusion D	diff	10^{-5} m ² /s
	Volume MCH dans une cellule	Vg	$6.4 \cdot 10^{-14}$ m ³

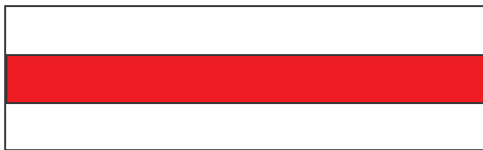
II. Résultats

a. Géométries de résistances testées

La vitesse d'entrée du gaz, la puissance, la température T_0 du MCH (et par conséquent la concentration C_0) seront les trois paramètres variables pour une géométrie fixée.

Nous présentons ci-après différentes géométries de résistances.

Résistance sur toute la longueur du canal épaisseur 1mm :



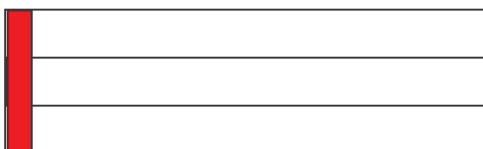
Résistance en créneaux d'épaisseur 1mm espacement 1mm



Résistance d'épaisseur 1mm début_milieu



Résistance d'épaisseur 1mm début



D'autres géométries ont été essayées mais elles n'ont pas abouti car le logiciel n'a pas pu réaliser les calculs.



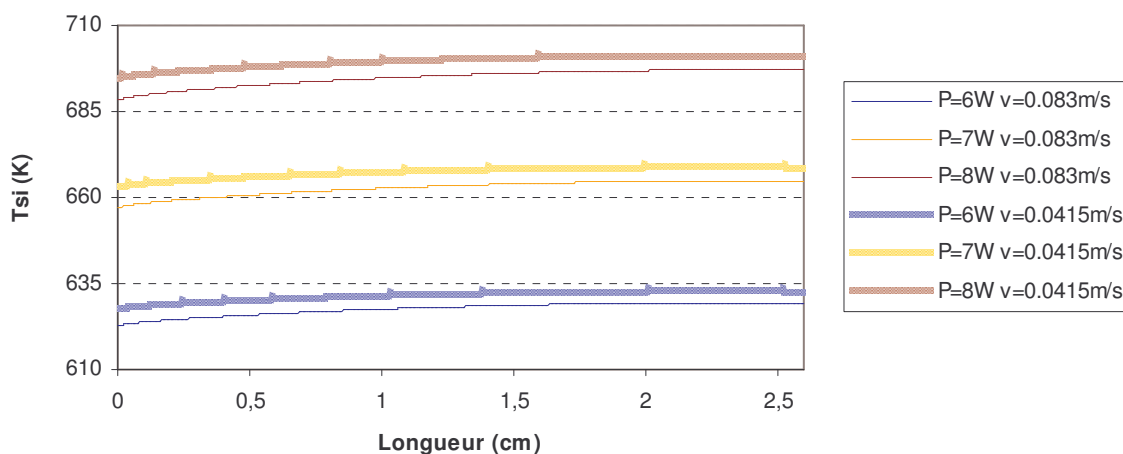
b. Résistance en créneaux

L'Annexe 6- 8 présente le profil de température sur le silicium dans la zone du canal le long du microréacteur. La température d'entrée du gaz est de 150°C soit 423 K.

Si la puissance croît la température du silicium croît aussi, ce qui est logique. Pour la réaction étudiée de déshydrogénation du MCH, la température de réaction est comprise entre 623 K et 673 K (350°C et 400°C). Ainsi a priori pour une résistance en créneaux et suivant les paramètres qui sont utilisés, une puissance comprise entre 6 W et 7 W est suffisante pour la réaction.

De plus si la puissance est fixée et que la vitesse diminue, le gaz passe ainsi plus lentement et s'égalise en température par rapport au silicium ce qui conduit à des températures plus élevées par rapport à une vitesse de passage de gaz plus rapide qui va refroidir le microréacteur.

La température du silicium en entrée est 10°C inférieure à celle en sortie puisque le gaz en entrée est à 150°C ce qui a tendance à refroidir localement le silicium. D'autre part en sortie de réacteur, la concentration en MCH diminue ce qui nécessite moins d'échange d'énergie entre le gaz et le silicium.

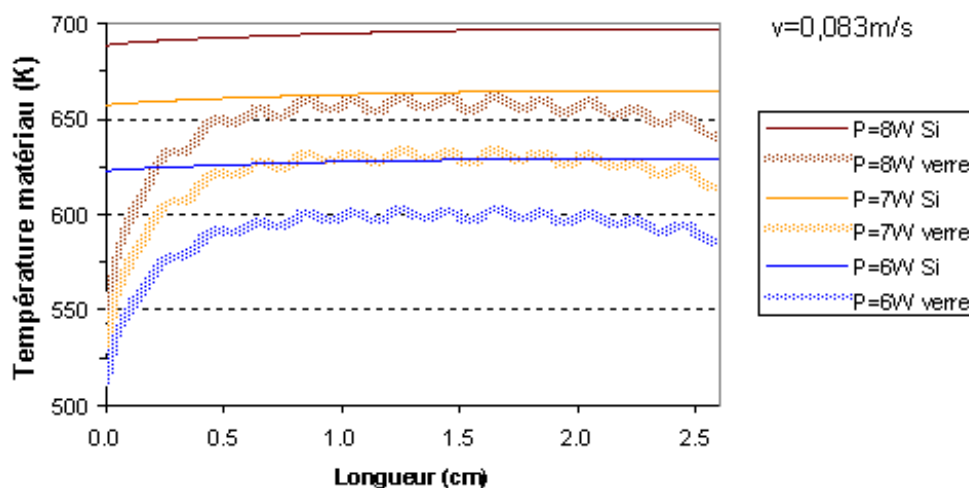


**Annexe 6- 8. Température du silicium le long du microréacteur avec une résistance en créneaux
P variable et v variable**

De part sa mauvaise conductivité thermique le verre qui remplace le silicium suit les variations de température du gaz en entrée et la forme des résistances chauffantes (Annexe 6-10). L'Annexe 6- 9 montre une simulation avec un microréacteur verre et la résistance en créneaux.



Annexe 6- 9. Résistance en créneaux déposé sur un microréacteur en verre

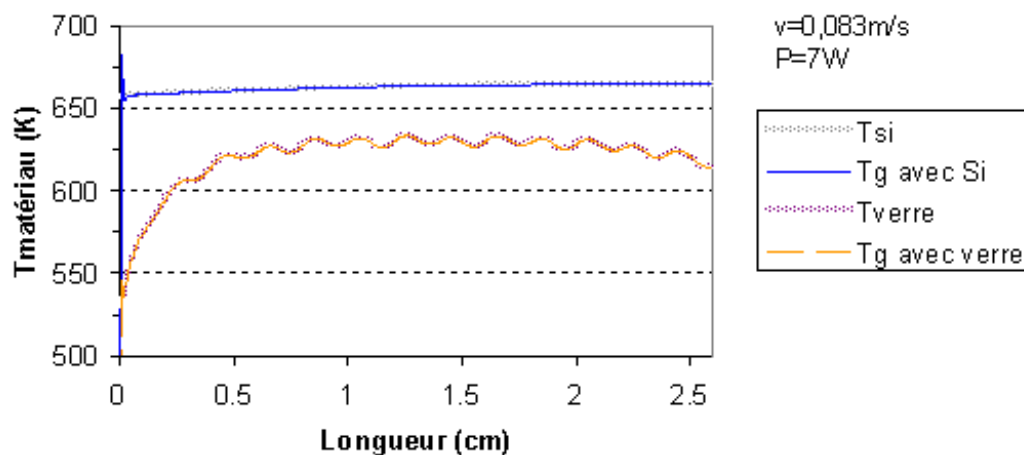


Annexe 6- 10. Température du verre et du silicium le long du microréacteur avec une résistance en créneaux
 $v=0,083\text{m/s}$ et P variable

Ainsi entre l'entrée et le milieu du microréacteur, la température augmente en moyenne de 80°C . Les oscillations caractéristiques de la forme des résistances ont une amplitude de 10°C . Le silicium, quand à lui, meilleur conducteur thermique, homogénéise la température sur le système ce qui permet d'obtenir une température quasiment constante.

Si le microréacteur était en verre, il faudrait fournir avec ce type de résistance une puissance comprise entre 7 W et 8 W pour que la réaction ait lieu dans des conditions optimum ce qui est légèrement supérieure à la puissance nécessaire pour un microréacteur silicium.

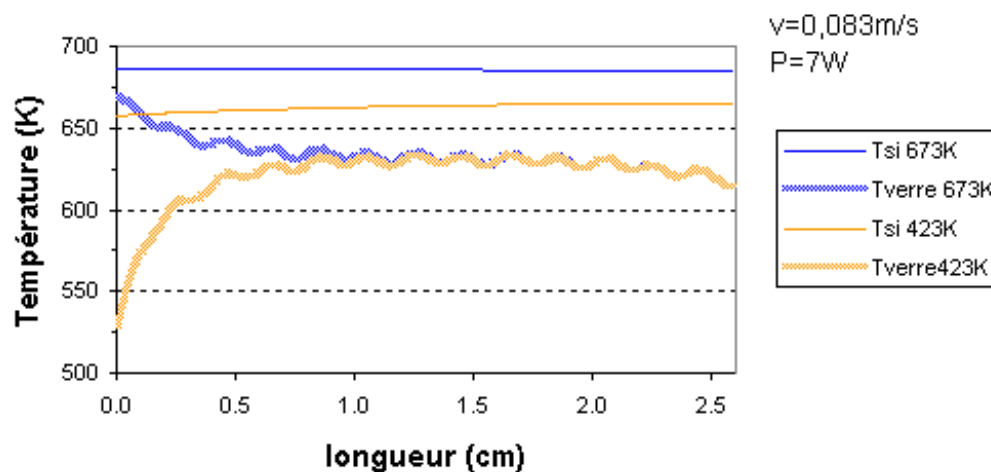
Que la réaction soit faite dans un microréacteur en verre ou en silicium, la température du gaz suit la température du matériau du système (Annexe 6- 11) car les courbes sont confondues. Ainsi le caractère endothermique de la réaction n'a pas d'influence sur la température du matériau.



Annexe 6- 11. Température gaz – silicium - verre le long du microréacteur avec une résistance en créneaux

La température du gaz en entrée (Annexe 6- 12) influe sur la température globale du microréacteur en particulier pour le silicium. Ainsi en entrée, la différence de température du silicium, pour un gaz à 673 K et à 423 K, est de 30°C. Cette différence diminue légèrement jusqu'à 25°C au milieu du réacteur.

Pour le verre la différence de température du silicium en entrée de réacteur est de 100°C mais au bout d'une longueur de 1 cm, cette différence s'annule.



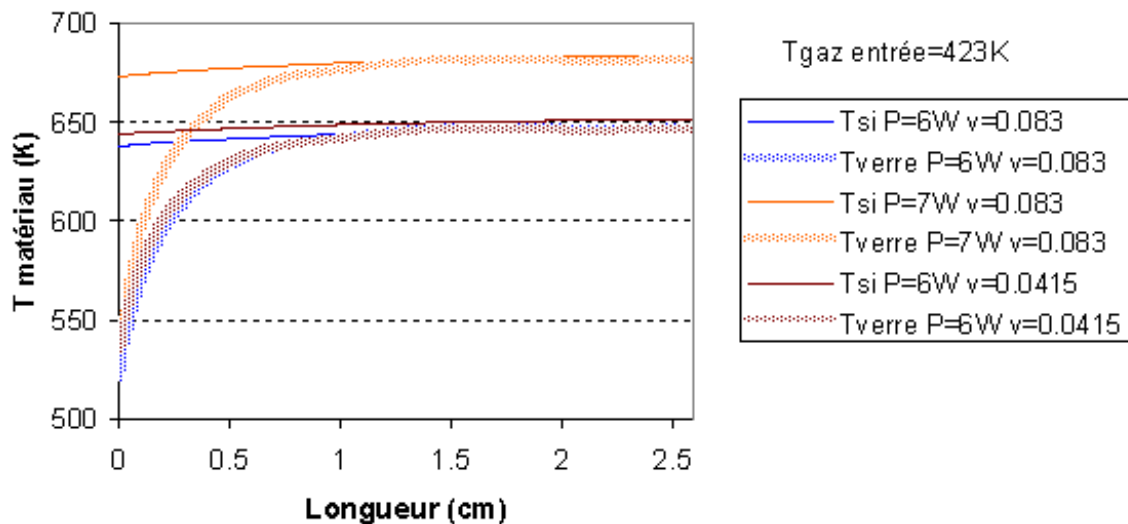
Annexe 6- 12. Température du matériau le long du microréacteur avec une résistance en créneaux
($T_{\text{entrée gaz}}$ variable)

c. Résistance en ligne déposée sur le canal

Pour cette résistance en ligne déposée sous le canal de réaction, selon les simulations reportées Annexe 6- 13, une puissance comprise entre 6 W et 7 W aussi bien pour un matériau silicium que verre convient pour que la réaction ait lieu. Dans ce cas, les températures du gaz et du silicium sont comprises pour ces puissances entre 623 K et 673 K.

Si la vitesse diminue comme précédemment sur l'Annexe 6-8, la température du matériau augmente de quelques degrés.

La température du silicium est comme précédemment homogène sur l'ensemble du canal alors que la température du verre varie fortement entre l'entrée et le centre du canal, $>100^{\circ}\text{C}$, pour rejoindre au bout de 1 cm la température du microréacteur en silicium.

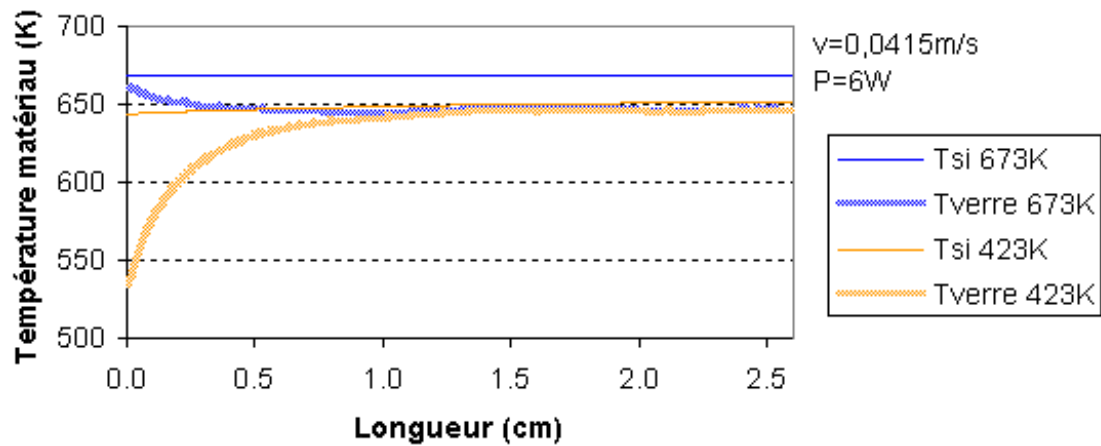


Annexe 6- 13. Température du matériau le long du microréacteur avec une résistance en ligne déposée sur le canal
P variable v variable T=423K

Dans ce cas aussi (Annexe 6- 14), les profils de température des matériaux formant le microréacteur sont différents suivant la température d'entrée du gaz.

La même différence de température de 25°C pour le silicium est retrouvée par rapport à l'Annexe 6- 12.

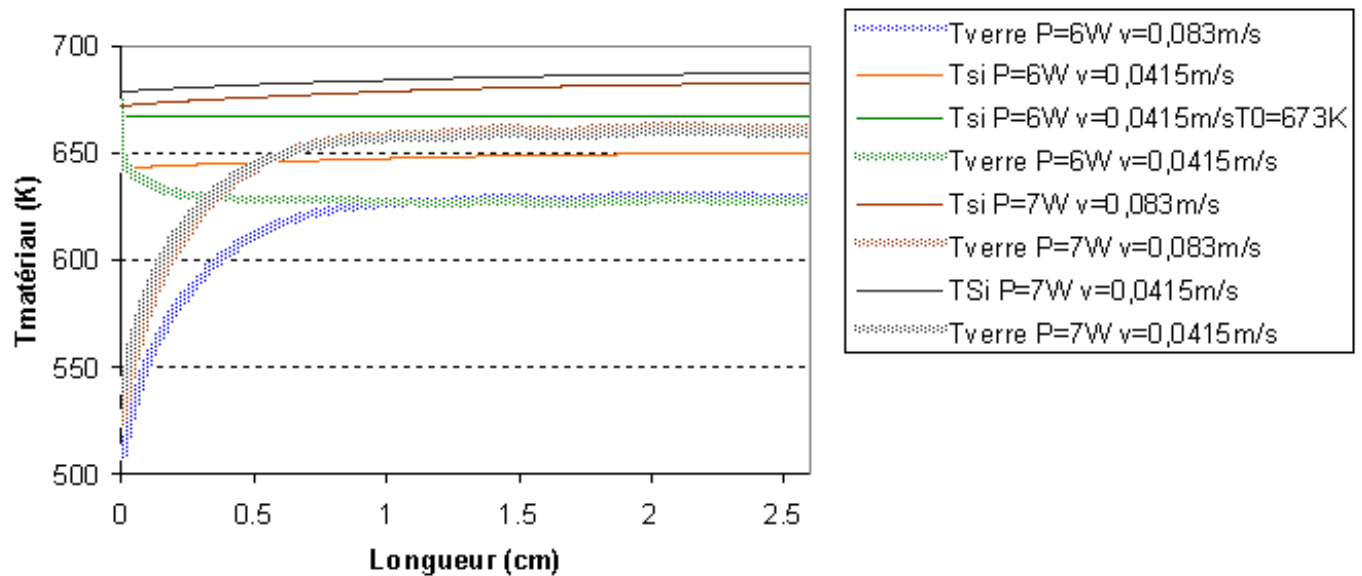
La température avec un microréacteur en verre a aussi le même comportement que reporté sur l'Annexe 6- 12. En effet la principale différence de température pour des températures d'entrée de gaz différentes se retrouve en début de canal puis cette différence s'annule car les deux courbes se superposent au bout de 1.25 cm de canal.



Annexe 6- 14. Température du matériau le long du canal avec une résistance en ligne déposé sur le canal
v fixe, P fixe et T0 variable

d. Résistance en ligne déposée à côté du canal

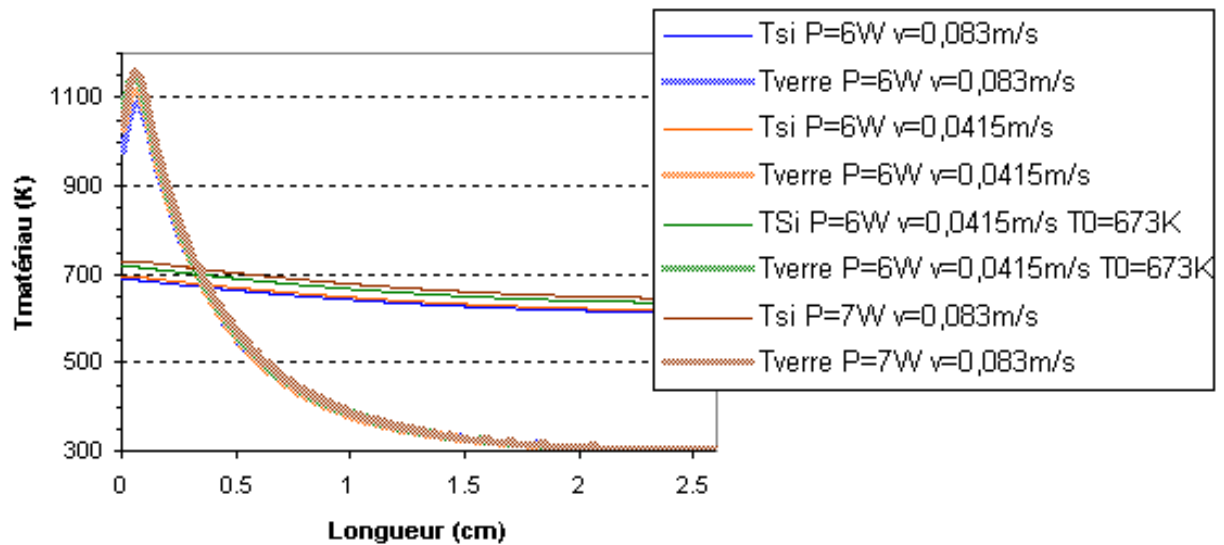
Les mêmes comportements que précédemment décrits pour la résistance en ligne déposée sur le canal sont obtenus pour une résistance en ligne déposée à côté du canal (Annexe 6- 15).



Annexe 6- 15. Température du matériau le long du canal avec une résistance en ligne à côté du canal
P variable, v variable To variable

e. Résistance en bande placée en entrée du microréacteur

Si une résistance de 1 mm est déposée au début du microréacteur sur toute la largeur du microréacteur, le comportement en température du matériau est totalement différent des résultats précédents (Annexe 6- 16). La température du verre en entrée du canal dépasse les 1100°C et atteint les 300°C en fin de canal. Pour le silicium il existe aussi une différence de température, mais moins marquée qu'avec le verre puisqu'elle est de 80°C.



Annexe 6- 16. Température du matériau le long du microréacteur avec une résistance bande placée au début du microréacteur P variable, v variable T_0 variable

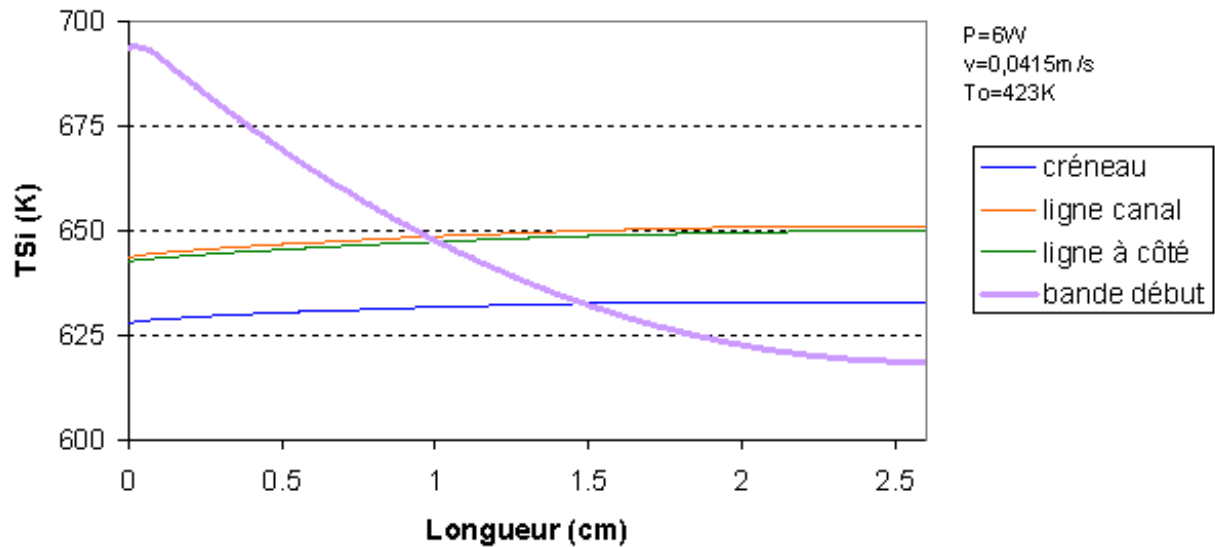
Dans tous les cas et cela comme précédemment, si la puissance ou/et la température d'entrée du gaz augmente ou si la vitesse diminue, la température du matériau augmente. Les différences de température sont de quelques degrés à quelques dizaines de degrés.

f. Comparaison des résistances

La température du matériau doit donc être comprise entre 623 K et 673 K.

Pour le silicium avec une puissance de 6 W, une vitesse de 0.0415 m/s, température d'entrée du gaz 423K, les résistances les plus adaptées (Annexe 6- 17) sont les résistances en ligne qu'elles soient déposées sous le canal ou à côté et les résistances en créneaux. Dans ces trois cas, la variation de température le long du canal est d'environ 5°C. La résistance en bande n'apparaît pas du tout adaptée car une température excessive 690°C en début de microréacteur risque de craquer le méthylcyclohexane et de diminuer le rendement de la réaction. De plus la

température du silicium dans ce cas, n'est pas homogène en température. Une différence de 70°C est observée entre le début et la fin du canal.



Annexe 6- 17. Température du silicium le long du canal avec une géométrie variable de résistances

Pour le silicium, les résistances en ligne semblent les plus adaptées car dans des conditions fixées la température obtenue est supérieure à celle avec un crénneau. La résistance crénneau conduit donc à plus de perte thermique car elle chauffe non seulement le canal mais aussi le silicium autour du canal. Au niveau technologique, il est plus difficile de réussir à connecter plusieurs résistances en ligne qu'une résistance en crénneau.

III. Conclusion

La température du gaz suit la température du matériau du microréacteur. Ainsi l'endothermicité de la réaction n'a pas d'influence sur la température finale.

Pour un microréacteur en verre, la puissance devant être fournie à température fixée par rapport à un microréacteur silicium est légèrement supérieure : 1W.

La principale différence se situe au niveau de l'entrée du canal. En effet la température du verre s'homogénéise après avoir parcouru 1cm du microréacteur. En conclusion un microréacteur en verre ne sera pas efficace ou moins efficace en début du canal par rapport à un microréacteur silicium. De plus la résistance chauffante doit être linéaire car la température du verre suit la forme des résistances ce qui donne des variations de température de quelques degrés le long du canal pour une résistance en crénneau. La réaction étant très exigeante au

niveau de la température, seule les résistances en ligne sont à utiliser pour un microréacteur en verre.

Le microréacteur en verre est de plus moins pratique sur le plan technologique car les encres de sérigraphie utilisées pour déposer les résistances chauffantes sont préconisées pour des recuits à une température supérieure à 800°C or le pyrex est limité à 600°C. Les possibilités au niveau du développement du microréacteur, les réactions testées sont donc limités par la température d'utilisation du pyrex.

Pour le microréacteur en silicium, que les résistances soient en créneaux ou en ligne, ce matériau très bon conducteur thermique homogénéise dès l'entrée, la température du système. Les résistances en ligne sont donc plus adaptées pour un microréacteur en silicium mais sur le plan technologique, comme il a été signalé précédemment, il est plus difficile de connecter plusieurs résistances en ligne qu'une seule en créneaux.

Conclusion générale

Le microréacteur en silicium avec une résistance en créneaux dans le cas de la déshydrogénation du méthylcyclohexane semble être un bon compromis entre les contraintes de développement du microréacteur lui-même et la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. Byron Bird, W., E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, *Transport phenomena*, ed. Wiley. 1966.
2. T.E. Daubert, R.P., Danner, *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals*, in *Part 2*. 1989, Taylors&Francis.
3. Frank Incropera, D., De Witt, *Fundamentals of heat and mass transfer*. Chapitre 9 Convection libre, ed. Wiley. 1990.

Annexe 7 Calcul de la surface exposée de platine

Cas du catalyseur Pt/Si noir

D'après les résultats catalytiques obtenus dans le chapitre D, la surface active du catalyseur Pt/Si noir est 10 à 20 fois plus élevée que celle du catalyseur Pt/Si

Le platine est pulvérisé sur une seule face aussi la masse de 1g de silicium représente une surface de silicium correspondant à 10 cm² (1/8 de wafer)

D'où

$$\boxed{\text{Surface exposée de Pt/Si noir} = 100 - 200 \text{ cm}^2/\text{g}}$$

Cas du catalyseur Pt/Al₂O₃/Si

Si on considère une dispersion de 50%, la taille des particules de Pt est de 2 nm de diamètre. La surface spécifique de platine dans ces conditions peut être calculée avec la formule suivante :

$$S_s = \frac{6}{\rho D} \text{ avec } \rho_{\text{Pt}} = 21.45 \text{ g/cm}^3$$

Ainsi pour une dispersion de 50%, la $S_s = 140 \text{ m}^2 / \text{g}$.

D'après l'analyse ICP effectuée sur 1 g de silicium enduit, on a 916.10^{-6} g de Pt.

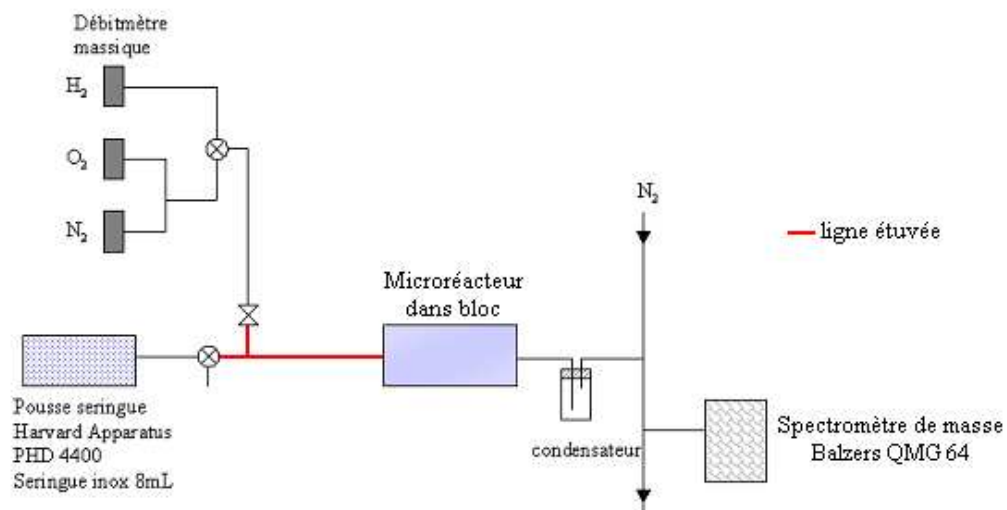
Considérons une dispersion de 50%, la surface exposée est donc de 0.12 m²/g_{Si}

$$\boxed{\text{Surface exposée de Pt/Al}_2\text{O}_3/\text{Si} = 1200 \text{ cm}^2/\text{g}}$$

Annexe 8 - Microréacteur et réaction de déshydrogénation du MCH

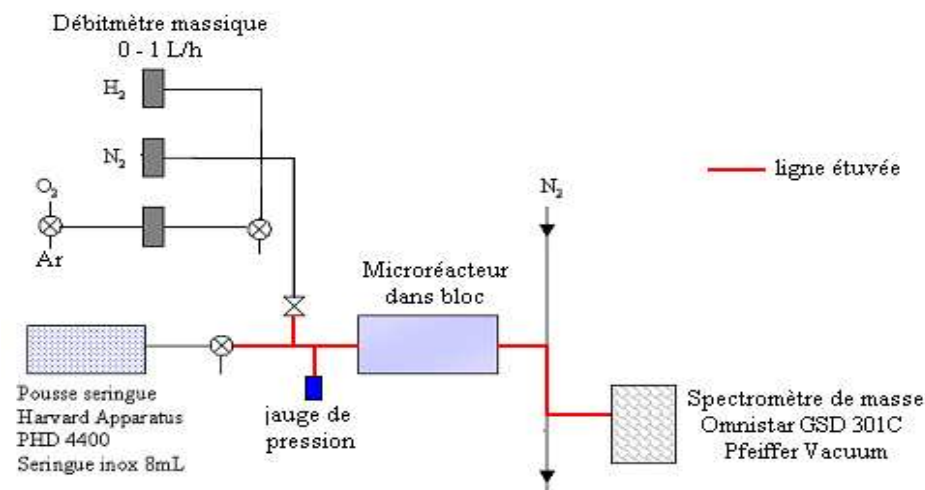
A-	BANCS DE TESTS DEVELOPPES POUR LA REACTION DE DESHYDROGENATION DU MCH	248
B-	MODE OPERATOIRE	249
C-	PRETRAITEMENT AVEC LE MONTAGE 2.....	249
C-I	Oxydation du catalyseur O₂/N₂	249
C-II	Réduction du catalyseur sous H₂.....	250
D-	REACTION DE DESHYDROGENATION DU MCH.....	251
E-	CONCLUSION.....	256

A- Bancs de tests développés pour la réaction de déshydrogénation du MCH



Annexe 8- 1. Schéma du montage (1) pour la réaction de déshydrogénation du MCH avec le spectromètre de masse Balzers QMG 64

- Injection MCH pur
- Ligne étuvée en amont du microréacteur
- Condenseur analysé au GC
- Seul H_2 analysé au MS



Annexe 8- 2. Schéma du montage final (2) pour la réaction de déshydrogénation du MCH avec le spectromètre de masse Omnistar GSD 301C Pfeiffer Vacuum

- Injection MCH + Ar (28 mL/h)
- Ligne en amont et en aval du microréacteur jusqu'au MS
- Tous les produits du microréacteur sont analysés au MS
- Contrôle de la pression en amont du microréacteur (donne ΔP car P_{atm} en sortie de réacteur)
- Meilleur contrôle des gaz de prétraitement et en particulier du mélange O_2 - N_2

E- Mode opératoire

Le Annexe 8- 3 présente les protocoles expérimentaux mis au point pour les deux bancs de tests.

La difficulté au niveau du prétraitement dans le montage 1 est qu'il permettait difficilement de réaliser une ligne de base ; le protocole a alors été modifié ce qui a entraîné un aménagement du système gaz sur le montage 2. De plus, il est possible de réaliser avec le montage 2 une ligne de base entre les prétraitements et l'expérience. Ainsi, il est plus facile de déterminer quels produits ont été formés en sortie de réacteur.

	Montage 1	Montage 2
Prétraitement	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydation O₂/N₂ à 370°C - Réduction H₂ à 370°C 	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydation O₂/N₂ à 370°C - N₂ + Ar pour purger la ligne de O₂ - Réduction H₂ + Ar à 370°C - Ar seul à 370°C
Réaction	- débit liquide MCH 0.005 mL/min	- débit liquide MCH 0.005 mL/min + Ar 28mL/min

Annexe 8- 3. Protocoles expérimentaux pour les deux montages

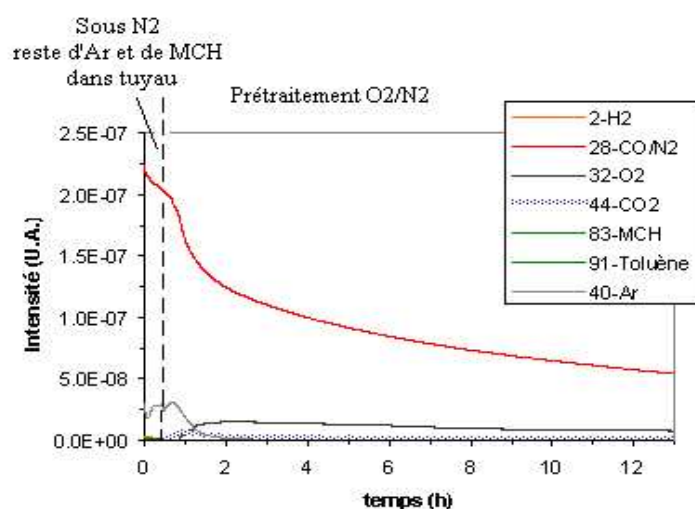
F- Prétraitement avec le montage 2

A-I Oxydation du catalyseur O₂/N₂

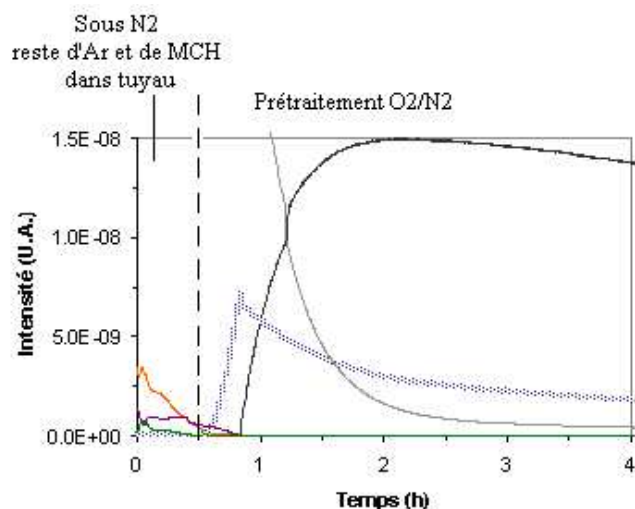
Le catalyseur présent dans le microréacteur est dans un premier temps oxydé afin d'éliminer les impuretés liées à l'enduction d'alumine et à l'imprégnation du précurseur de platine.

Cette étape dans les macrotests a lieu dans un four après l'enduction puis après l'imprégnation or dans le cas des microréacteurs, il n'a pas été possible de réaliser cette étape plus tôt, c'est pourquoi elle est effectuée une fois le catalyseur Pt/Al₂O₃ introduit.

Les Annexe 8- 4 et Annexe 8- 5 présentent les résultats obtenus pour cette étape d'oxydation. Entre 0 et 30 min, quelques traces de MCH, de toluène et d'H₂ sont présentes d'après l'analyse au MS. Ces traces peuvent provenir de MCH mal évaporé au cours d'une expérience antérieure avec un autre microréacteur.



Annexe 8- 4. Prétraitement O_2 (46 mL/h) / N_2 (0.2 L/h) – 1 nuit- $P_{\text{relative (microréacteur)}}=3.5$ bars

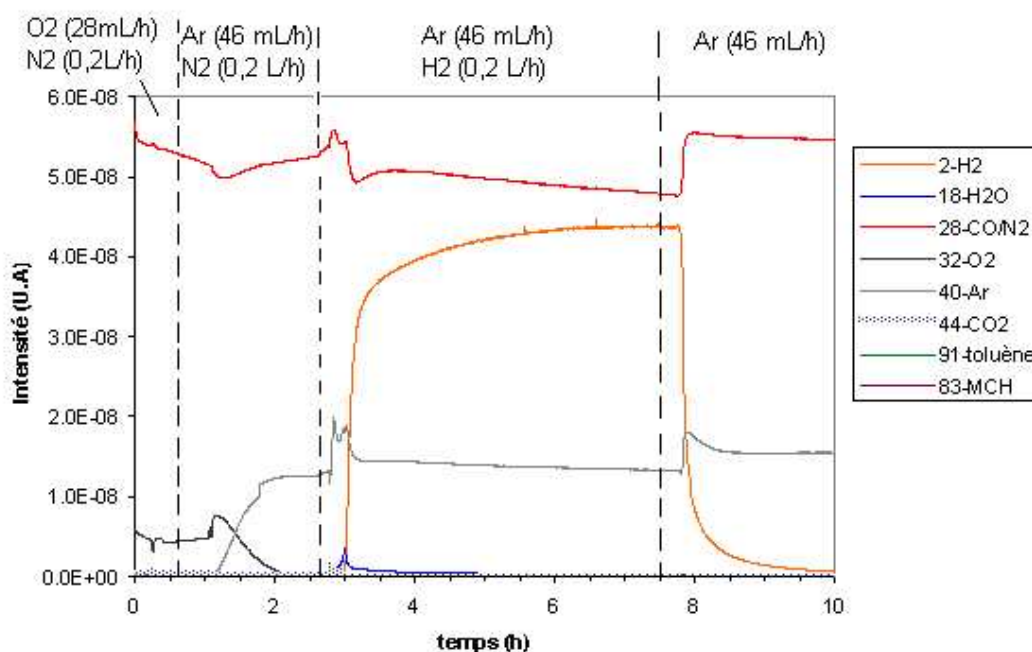


Annexe 8- 5. Prétraitement O_2 (46 mL/h) / N_2 (0.2 L/h) – 1 nuit- $P_{\text{relative (microréacteur)}}=3.5$ bars / Agrandissement zone 0-4h

Ce MCH serait entraîné par l'Ar ce qui conduirait dans le microréacteur à la formation des produits de réaction de la déshydrogénation du MCH. Puis après 30 min d'expérience, le MCH, le toluène et l'hydrogène ont disparu. De plus, le signal d'Ar diminue tandis que celui de l'oxygène augmente ce qui est logique. Du CO_2 apparaît pouvant provenir de l'interaction de l'oxygène avec des produits de craquage du MCH et atteint son maximum au bout de 25 min d'expérience pour diminuer par la suite.

F-IV Réduction du catalyseur sous H_2

Après avoir oxydé le catalyseur, de l'argon est injecté (Annexe 8- 6) à la place de l'oxygène pendant 2h afin d'éliminer l'oxygène présent dans le circuit et ainsi éviter les risques de réoxydation du microréacteur à cause des différentes étapes de prétraitement. Puis un mélange H_2 /Ar est injecté dans le circuit pendant 5h pour réduire le catalyseur présent dans le microréacteur. 20 min après l'introduction de l'hydrogène dans le circuit, on remarque que le signal de la masse correspondant à l'eau augmente puis diminue rapidement. Ceci semble indiquer qu'il restait de l'oxygène dans le système et qu'il serait nécessaire de laisser le système plus longtemps sous Ar/ N_2 pour éliminer totalement l'oxygène dans le circuit. Pour finir le prétraitement, de l'argon est introduit seul pendant 1 nuit afin d'obtenir une ligne de base pour pouvoir être sûr des produits obtenus en sortie de microréacteur lors de la mise en œuvre de la réaction de déshydrogénation du MCH.



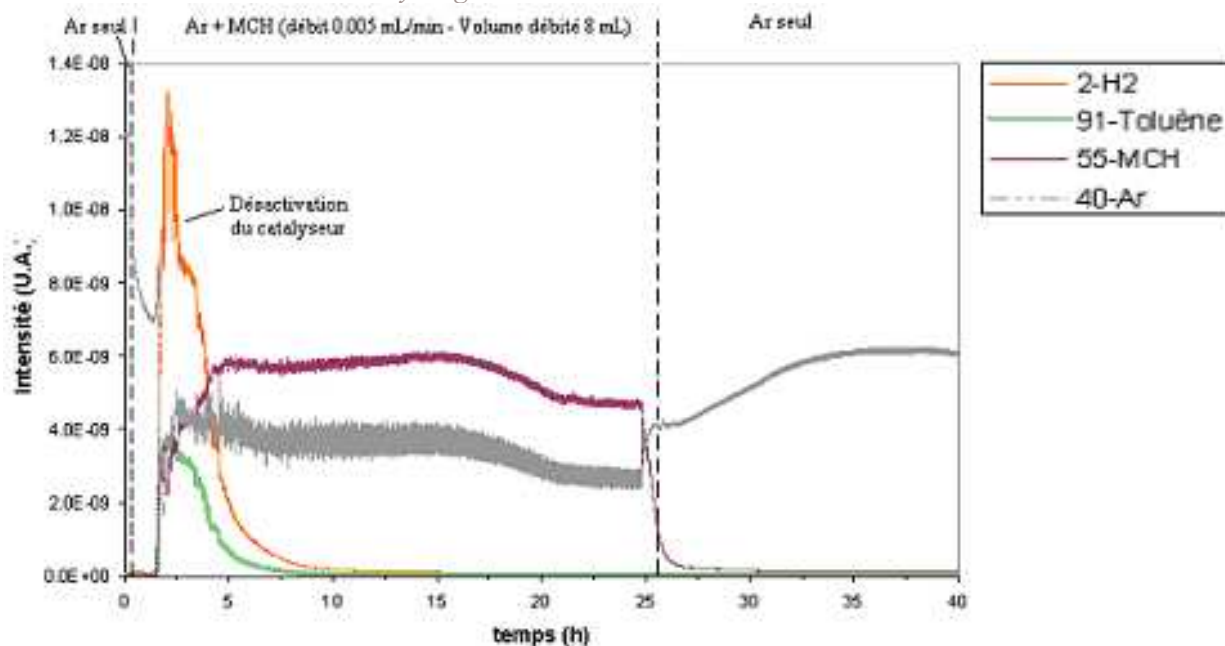
Annexe 8- 6. Prétraitement Ar(46mL/h) - N2 (0,2L/h)
Ar (46mL/h) - H2 (0,2L/h) - $P_{\text{relative (microréacteur)}} = 3.1 \text{ bars}$
Ar (46mL/h)

G-

R

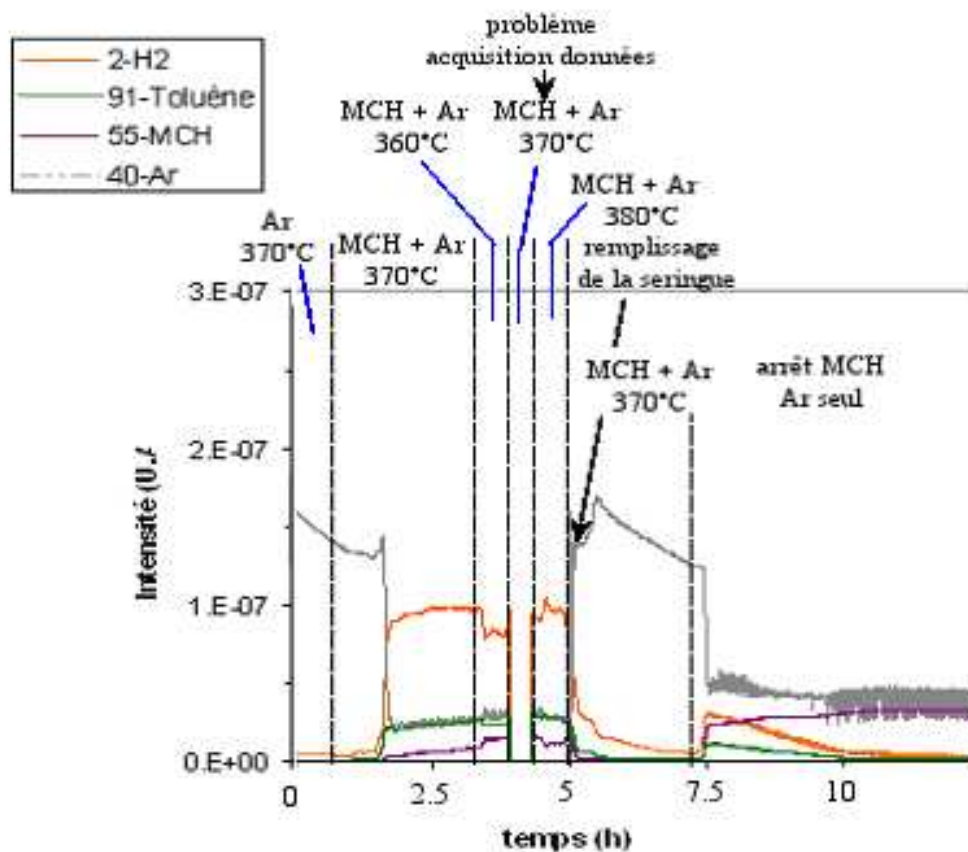
éaction de déshydrogénation du MCH

Après ces étapes de prétraitement du microréacteur, du MCH est injecté dans le microréacteur en présence d'Ar. Les Annexe 8- 7 et Annexe 8- 8 présentent deux expériences réalisées avec deux microréacteurs préparés dans les mêmes conditions. L'expérience notée 1 de la Annexe 8- 7 présente les signaux caractéristiques du MCH, du toluène, de l'argon et de l'hydrogène pour la réaction de déshydrogénation du MCH à 370°C.



Annexe 8- 7. Expérience 1 – Déshydrogénation du MCH à 370°C
– désactivation du catalyseur

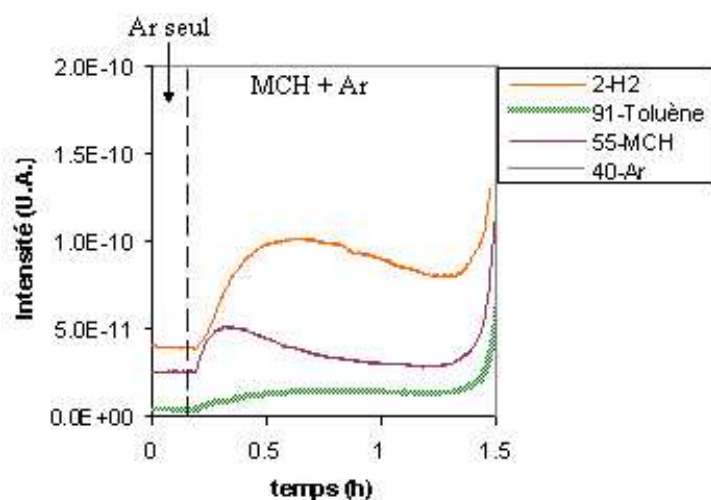
Dans l'expérience notée 2 de la Annexe 8- 8, plusieurs températures de réaction ont été testées 370°C, 360°C, 380°C pour observer l'évolution de la production d'hydrogène. Cette comparaison sera décrite un peu plus loin avec la Annexe 8- 13.



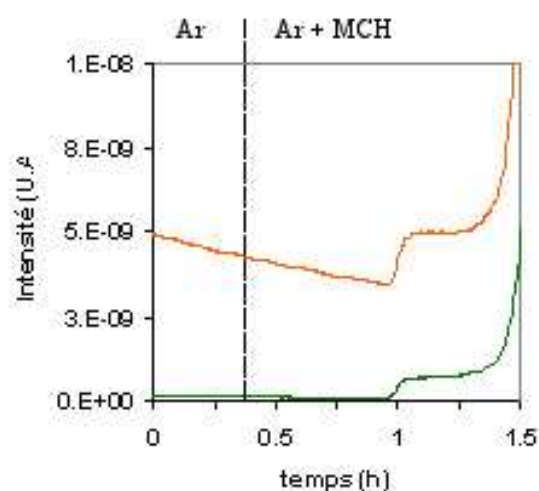
Annexe 8- 8. Expérience 2 – Déshydrogénation du MCH à 370°C- 360°C-380°C
désactivation du catalyseur

Au cours de ces expériences la perte de charge dans les microréacteurs a été contrôlée. Le microréacteur utilisé pour l'expérience 1 a une perte de charge de 1.4 bar et celui de l'expérience 2, 1.1 bar. Pourtant pour ces deux microréacteurs, le catalyseur a été introduit en utilisant le même protocole. Aussi cette mesure permet de montrer que le catalyseur se répartit différemment dans les microréacteurs ce qui va conduire à un débit gaz plus ou moins important en sortie du réacteur.

Les Annexes 8- 9 et 8- 10 présentent des agrandissements des zones entre 0 et 1.5 h des expériences 1 et 2. Cette zone correspond au moment où la vanne reliant le pousse seringue contenant le MCH au microréacteur est ouverte. On peut observer une augmentation dans les deux cas du signal correspondant à la masse du MCH, du toluène et de l'hydrogène. Ces traces peuvent provenir de MCH présent sur la vanne et qui est entraîné par l'argon. Ce phénomène a lieu avant que le système soit en régime c'est à dire avant une évaporation continue du MCH. Ainsi dès l'introduction du MCH dans le microréacteur, la réaction de déshydrogénation a lieu.



Annexe 8- 9. Expérience 1
Agrandissement de la zone 0 - 1.5h



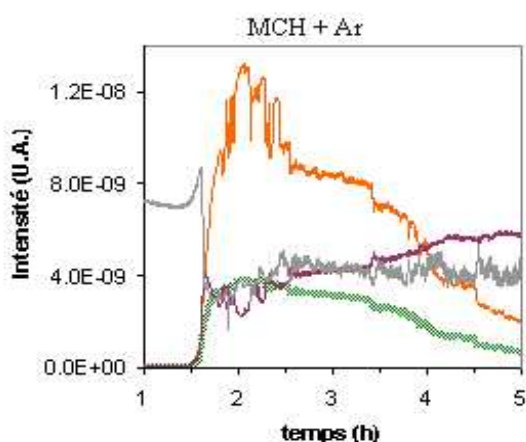
Annexe 8- 10. Expérience 2
Agrandissement de la zone 0 - 1.5h

Les Annexes 8- 11 et 8- 12 présentent les agrandissements de la zone suivante, comprise entre 1h et 5h pour l'expérience 1 et 1h et 3h pour l'expérience 2. Cette zone est en fait la zone dans laquelle la réaction de déshydrogénation du MCH a lieu. Dans les deux cas, le signal de l'argon diminue car il est dilué dans les gaz en sortie de microréacteur. Les

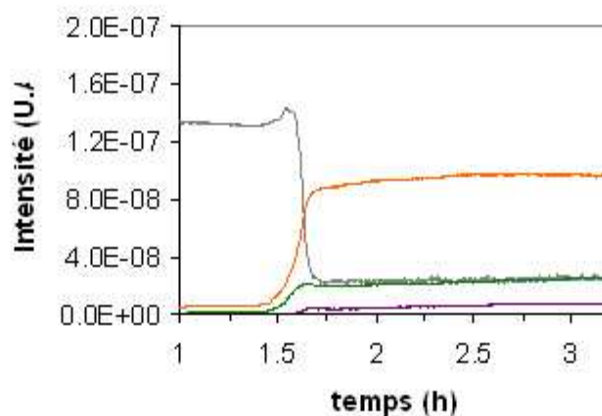
signaux de l'hydrogène et du toluène augmentent tandis que celui du MCH réagit logiquement à l'inverse pour l'expérience 1 et pour l'expérience 2, ce signal est faible.

Dans l'expérience 1, un maximum du signal de l'hydrogène est atteint pour ensuite diminuer lentement, ce qui montre ainsi la désactivation totale du catalyseur après 4h.

Dans l'expérience 2, le signal de l'hydrogène augmente rapidement comme précédemment avant de se stabiliser pendant 1h30. Au bout de 3h30 de manipulation, d'autres expériences ont été réalisées avec ce même réacteur et sont présentées sur la Annexe 8- 13. Par conséquent, on ne sait pas si le catalyseur se désactive aussi rapidement que dans l'expérience 1. On peut seulement constater d'après la Annexe 8- 11 que 5h après le début de l'injection de MCH, le catalyseur se désactive.

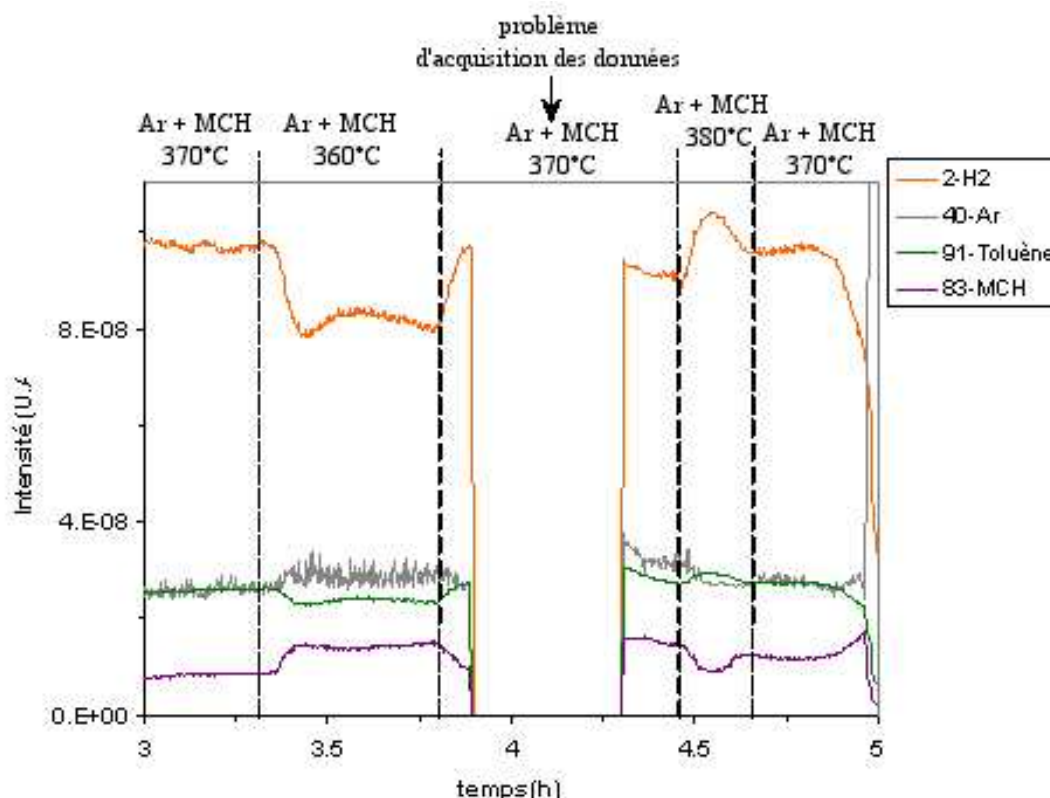


Annexe 8- 11. Expérience 1
Agrandissement de la zone 1h - 5h



Annexe 8- 12. Expérience 2
Agrandissement de la zone 1h - 5h.

L'Annexe 8- 13 présente les résultats obtenus pour l'expérience 2 en faisant varier la température de réaction entre 3h et 5h d'expérience. Une fois les signaux de l'hydrogène, du toluène et du MCH stabilisés à 370°C, la température a été abaissée de 10°C. On remarque qu'à 360°C, les signaux d'hydrogène et de toluène diminuent alors que celui de MCH augmente ce qui laisse penser qu'à cette température et avec ce débit la conversion diminue. Après une stabilisation du système à 370°C, température de départ, une expérience a été réalisée à 380°C. A cette température, on peut observer une légère augmentation du signal de l'hydrogène et du toluène tandis que celui du MCH diminue. Cette évolution montre qu'en augmentant la température il serait possible d'améliorer la conversion mais peut être que le catalyseur se désactiverait plus rapidement. Enfin le microréacteur est à nouveau chauffé à 370°C et on retrouve le signal du début d'expérience.



Annexe 8- 13. Expérience 2 – Agrandissement de la zone entre 3h et 5h

Cette expérience montre que selon la température de réaction choisie, il est plus ou moins possible d'améliorer la conversion.

Pour confirmer ces résultats, il serait intéressant dans un travail futur de réaliser des expériences à différentes températures afin d'étudier convenablement le comportement du catalyseur en fonction de la température de réaction et comparer ce comportement à des études réalisées en macroréacteur.

H- onclusion

C

Le premier banc développé pour les microréacteurs a été modifié afin de prendre en compte les exigences de la réaction et celles pour l'analyse des produits au MS. Ceci a demandé un travail important qui a permis d'observer la présence d'hydrogène suite à la réaction de déshydrogénation du MCH. Il est clair que cette étude correspond à une étude préliminaire mais elle permet de constater que le microréacteur se désactive rapidement. Il faudrait peut être, pour pallier ce problème, étudier la vaporisation du MCH en amont du microréacteur afin d'obtenir une désactivation plus lente du catalyseur.

Une autre expérience à réaliser serait d'injecter de l'hydrogène en même temps que l'expérience afin de vérifier si avec un faible ajout d'hydrogène le catalyseur resterait actif. Cette manipulation est délicate à réaliser car il faut bien séparer l'hydrogène amené par le circuit de l'hydrogène produit par la réaction. De plus, il faut que le débit d'hydrogène soit relativement faible par rapport au débit produit pour observer au spectromètre de masse l'évolution du signal.

Enfin l'étude de l'influence de la température de réaction sur l'activité de catalyseur en microréacteur serait intéressante pour mieux comprendre cette réaction dans ces systèmes.